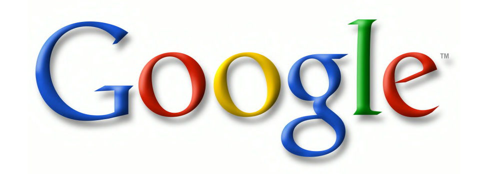


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

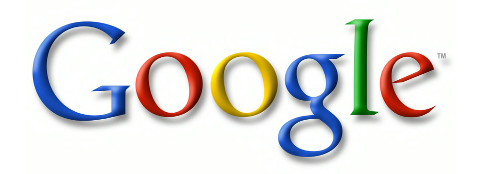
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

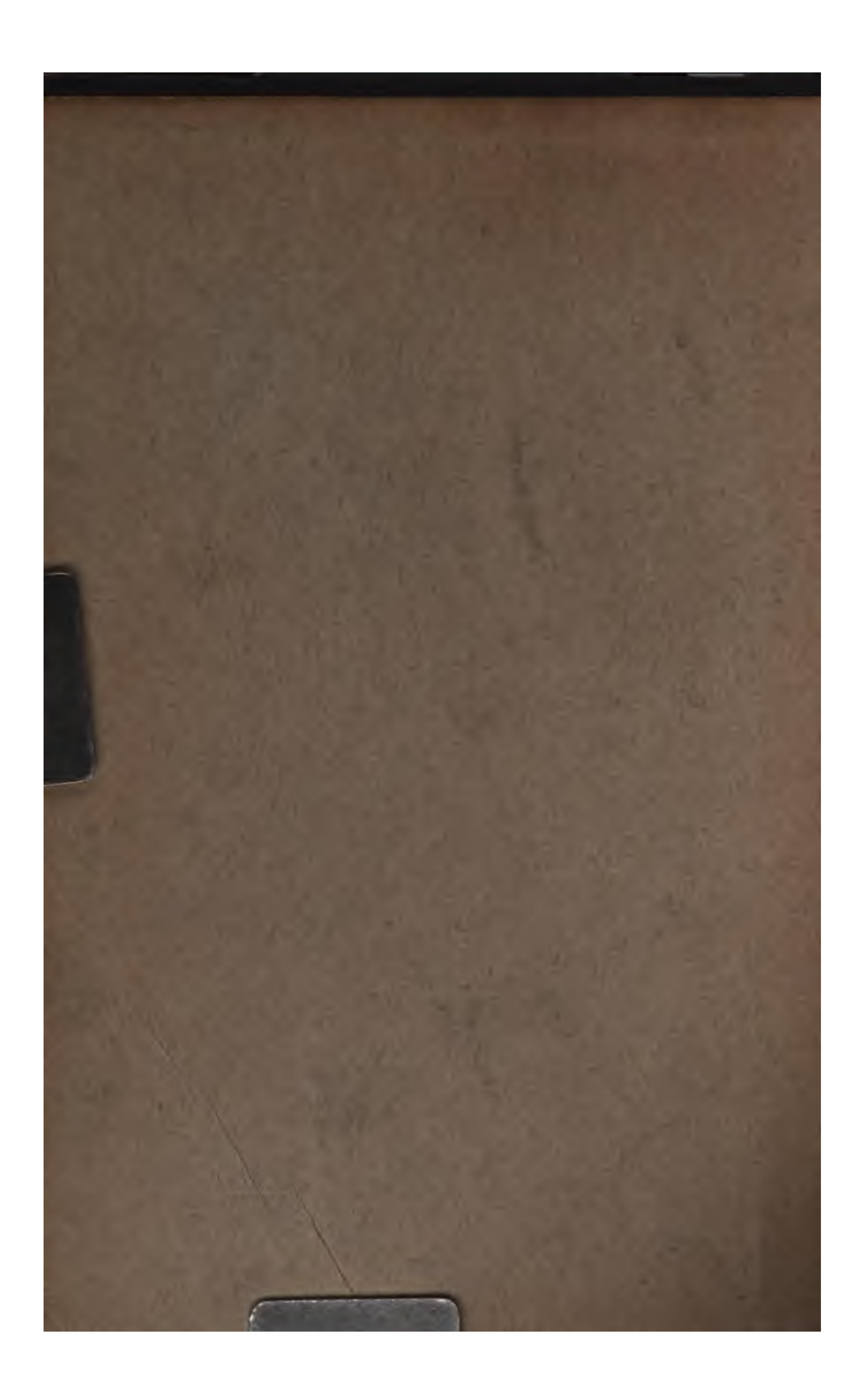
Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.


NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06641377 8





Eduard Valenta,

Photographische Chemie
und Chemikalienkunde.

Photographische Chemie

und Chemikalienkunde

mit Berücksichtigung

der Bedürfnisse der graphischen Druckgewerbe.

Von

Eduard Valenta,

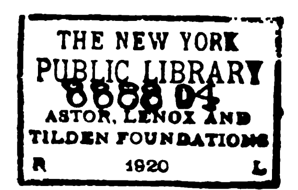
k. k. Professor für Photochemie an der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien.



Halle a. S.

Verlag von Wilhelm Knapp.

1899.


THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R 1920 L

Inhalt

I. Theil.

Anorganische Chemie.

Die Metalle.

Gruppe der Alkalimetalle.

Metalle der Erdalkalien.

Zinkgruppe.

Gruppe des Bleis.

Gruppe des Silbers.

Gruppe des Aluminiums.

Metalle der Eisengruppe.

Gruppe des Chroms.

Gruppe des Zinns.

Antimongruppe.

Metalle der Goldgruppe.

II. Theil.

Organische Chemie.

Säurederivate.

Mehrwerthige Alkohole.

Mehrwerthige einbasische Säuren (Säurealkohole).

Zweibasische Säuren.

Drei- bis sechsbasische Säuren.

Cyanverbindungen.

Kohlensäure-Derivate.

Kohlehydrate.

II. Chemie der Benzolderivate.

Toluol und seine Derivate.

Seite

Benzylgruppe.

Oxybenzylgruppe.

Verbindungen mit acht Atomen Kohlenstoff.

Verbindungen mit neun Atomen Kohlenstoff.

Verbindungen mit zehn bis zwölf Atomen Kohlenstoff.

Thiophenverbindungen.

Verbindungen, welche den Benzolkern zwei- bis dreimal enthalten.

Indigogruppe.

Pflanzenstoffe unbekannter Konstitution.

Proteïnsubstanzen.

Eiweisskörper, Albumine.

Albuminoide.

Nachtrag.

Einleitung.

Es ist das Ziel der beschreibenden Naturwissenschaften die innere und äussere Gestaltung der Körper, zu erforschen. Die einzelnen Körper unterliegen sehr verschiedenartigen Umwandlungen, welche mehr oder weniger wesentlich sind. Wir bezeichnen die verschiedenen Zustandsänderungen der Körper wir wir sie in der Natur vor sich gehen sehen, als Erscheinungen oder Vorgänge. Die Erforschung dieser Erscheinungen, sowohl was ihren Verlauf als auch was die ihnen zu Grunde liegenden Ursachen anbelangt, die Ermittlung der Gesetze, welche dabei in Kraft treten, sind die Aufgaben zweier Wissensdisciplinen, der Physik und der Chemie. Während die erstere sich mit den äusseren oder Zustandsänderungen der Körper befasst, ist letztere die Lehre von den inneren oder Stoffänderungen.

Wenn wir z. B. 55,88 g Eisenpulver mit 31,98 g Schwefelblumen recht innig in einer Porzellanreibschale vermengen, so erhalten wir ein gleichfarbiges grüngraues Pulver, welches für das Auge völlig homogen erscheint. Dass bei diesem Prozesse, welcher das Ansehen der beiden Körper verändert hat, keine tiefgehende innere Veränderung stattgefunden hat, zeigt uns die Verwendung einer Loupe, mit welcher man leicht im Stande sein wird, in dem scheinbar homogenen Pulver Eisen- neben Schwefeltheilchen deutlich zu unterscheiden. Erhitzt man aber das in einer Röhre befindliche Gemenge von Eisen und Schwefel an einer Stelle, so tritt Erglühen ein und dieses pflanzt sich, auch wenn die Flamme entfernt wird, durch die ganze Masse fort. Wenn man nun die erhaltene graue Masse pulvert und das Pulver unter dem Vergrösserungsglase betrachtet, wird man bemerken, dass weder Eisen- noch Schwefeltheilchen mehr zu sehen sind. Man wird mit mechanischen Mitteln (Magnet, Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel für Schwefel) nicht mehr im Stande sein, aus dem grauen Pulver Eisen oder Schwefel zu isoliren. Das Produkt der Einwirkung des Schwefels auf das Eisen unter Vermittlung der Wärme ist also ein neuer Körper, das Schwefeleisen, das ganz andere Eigenschaften besitzt, als die Komponenten, aus denen es entstanden ist; wir nennen solche Körper chemische Verbindungen und bezeichnen die Einwirkung der Körper auf einander, wobei neue Stoffe gebildet werden, mit dem Worte Reaktion. Schwefel reagirt in der Wärme auf Eisen oder Kupfer, während bei gewöhnlicher

Temperatur keine Reaktion eintritt. Es giebt aber auch Körper, welche bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken z. B. Schwefel und Quecksilber geben, wenn man sie in richtigem Verhältnisse miteinander innig verreibt, schwarzes Schwefelquecksilber; Chlor, ein gasförmiger Körper, wirkt sehr energisch auf verschiedene Metalle ein u. s. w. Bei den geschilderten Versuchen entstand aus zwei von einander verschiedenen Körpern eine neue homogene Substanz. Es giebt aber auch Vorgänge, bei denen aus einem Körper zwei oder mehrere ungleichartige Stoffe entstehen. Erhitzt man beispielsweise das rothe Quecksilberoxyd in einem Glasröhrchen, so wird man bemerken, dass ein Gas entweicht und sich an den kälteren Theilen des Rohres Quecksilbertröpfchen absetzen. Es entstehen also beim Erhitzen dieses ersten Körpers zwei neue Stoffe, das flüssige Quecksilber und ein Gas: Sauerstoff. Das Quecksilberoxyd besteht dem zu Folge aus diesen beiden Körpern; dieselben lassen sich auch wieder vereinigen; unter gewissen Bedingungen nimmt das Quecksilber den Sauerstoff wieder auf und es entsteht wieder rothes Quecksilberoxyd. Der Chemiker bezeichnet den Vorgang der Zerlegung der zusammengesetzten Körper (chemischen Verbindungen) in ihre Bestandtheile als „Analyse“ während er den letztgeschilderten Prozess des Aufbaues einer Verbindung aus ihren (einfachsten) Bestandtheilen Synthese nennt. Beim Zerlegen der Körper mit jenen Mitteln, welche uns zu Gebote stehen, kommen wir auf Stoffe, welche sich nicht weiter zerlegen lassen. Solche Stoffe sind z. B. das Quecksilber und der Sauerstoff. — Wir nennen dieselben einfache Stoffe, Grundstoffe oder chemische Elemente. Man kennt gegenwärtig über 70 solcher Grundstoffe. Zu denselben gehören die Metalle, welche sich durch gewisse physikalische Eigenschaften (Glanz, Wärmeleitungsvermögen u.s.w.) auszeichnen; andere Elemente besitzen kein metallisches Ansehen und man nennt dieselben Nichtmetalle (Ametalle) oder Metalloide. Zu den ersteren gehören z. B. Silber, Kupfer, Gold, Platin, zu den letzteren Schwefel, Stickstoff, Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, u.s.w. Alle auf der Erde vorfindlichen zusammengesetzten Körper sind durch Verbindung dieser Elemente miteinander entstanden. Bei allen Umwandlungen (Verbindungen und Zersetzungen) der Körper gilt das Gesetz, dass nie ein Verlust an Gewicht stattfindet, sondern „die Summe der Gewichte der auf einander einwirkenden Körper ist stets gleich dem Gewichte der daraus resultirenden Substanzen“.

Diese Grundwahrheit wird das Prinzip der Erhaltung der Substanz genannt und bildet mit dem Gesetze von der Erhaltung der Kraft die feste Grundlage aller wissenschaftlichen Naturerkenntniss. Wenn wir die als Beispiel für das Zustandekommen einer chemischen Verbindung angeführte Einwirkung von Schwefel auf Eisen mit der Wage verfolgen, werden wir konstatiren können, dass sich genau 55,88 Thl. Eisen mit 31,98 Thl. Schwefel zu 87,86 Thl. Schwefeleisen vereinigen und dass ein Ueberschuss an Eisen oder Schwefel nicht an der Reaktion theilnimmt. Quecksilber und Sauerstoff vereinigen sich im Verhältnisse von 199,8 : 15,96 u.s.w. Wir kommen, wenn wir die Gewichtsverhältnisse, unter denen die verschiedenen Grundstoffe zu Verbindungen zusammentreten, untersuchen, zu einem weiteren Grundgesetze der Chemie, welches lautet:

Die Elemente verbinden sich untereinander nur nach ganz bestimmten unveränderlichen Gewichtsverhältnissen. Die Zahlen welche diese Gewichtsverhältnisse zum Ausdruck bringen und welche jedem Elemente eigenthümlich sind, werden Verbindungsgewichte genannt.

Einige Grundstoffe verbinden sich schwieriger mit einander, während andere wieder sehr leicht Verbindungen eingehen. Die Ursache dieses Verhaltens bezeichnet man als chemische Verwandtschaft oder Affinität.

Der Chemiker bezeichnet der Einfachheit halber die chemischen Elemente mit dem Anfangsbuchstaben ihrer aus dem Lateinischen oder Griechischen abgeleiteten Namen z. B. Wasserstoff = *H* (Hydrogenium), Sauerstoff = *O* (Oxygenium). In nachstehender Tabelle finden sich die bisher sicher erkannten chemischen Elemente mit ihren Zeichen (Symbolen) und den zugehörigen Verbindungsgewichten auf Wasserstoff = 1 bezogen.

Element	Symbol	Atomgewicht $H = 1$	Element	Symbol	Atomgewicht $H = 1$
Aluminium	*Al*	27,04 (27)	Natrium	*Na*	23,00
Antimon	*Sb*	140,6	Nickel	*Ni*	58,7
Argon	*A*	39,88	Niobium	*Nb*	93,7
Arsen	*As*	74,9 (75)	Osmium	*Os*	190,3
Barium	*Ba*	137,1 (137)	Palladium	*Pd*	105,5
Beryllium	*Be*	9,03 (9)	Phosphor	*P*	30,96 (31)
Blei	*Pb*	206,4	Platin	*Pl*	194,3
Bor	*B*	10,9 (11)	Quecksilber	*Hg*	199,8 (200)
Brom	*Br*	79,76 (79,8)	Rhodium	*Rh*	102,7
Cadmium	*Cd*	111,7	Rubidium	*Rb*	85,2
Caesium	*Cs*	132,7 (133)	Ruthenium	*Ru*	101,4
Calcium	*Ca*	39,91 (40)	Sauerstoff	*O*	15,96 (16)
Cer	*Ce*	139,9 (140)	Scandium	*Sc*	43,97 (44)
Chlor	*Cl*	35,37 (35,4)	Schwefel	*S*	31,98 (32)
Chrom	*Cr*	52,0	Selen	*Se*	78,87 (79)
Didym	*Di*	142,1	Silber	*Ag*	107,66(107,7)
Eisen	*Fe*	55,88 (56)	Silicium	*Si*	28,3
Erbium	*E*	166,0	Stickstoff	*N*	14,01 (14)
Fluor	*Fl*	19,06 (19)	Strontium	*Sr*	87,2
Gallium	*Ga*	69,9	Tantal	*Ta*	182
Germanium	*Gr*	72,3	Tellur	*Te*	126,3
Gold	*Au*	196,7	Thallium	*Tl*	203,7
Helium	*He*	4,28	Thorium	*Th*	231,9
Indium	*In*	113,7	Titan	*Ti*	48,0
Iridium	*Ir*	192,5	Uran	*U*	238,8 (239)
Jod	*J*	126,54(126,5)	Vanadium	*V*	51,1
Kalium	*K*	39,03 (39)	Wasserstoff	*H*	1,00
Kobalt	*Co*	59,4	Wismut	*Bi*	208,4
Kohlenstoff	*C*	11,97 (12)	Wolfram	*W*	183,6
Kupfer	*Cu*	63,44 (63,4)	Ytterbium	*Yb*	172,6
Lanthan	*La*	138	Yttrium	*Y*	88,7
Lithium	*Li*	7,01 (7)	Zink	*Zn*	65,1 (65)
Magnesium	*Mg*	24,3	Zinn	*Sn*	118,8
Mangan	*Mn*	54,8 (55)	Zirkonium	*Zr*	90,4
Molybdän	*Mb*	95,8			

Die Zahlen in der Klammer sind abgerundete Werte der Atomgewichte, welche genügend genau für gewöhnliche stöchiometrische Rechnungen sind.

Nichtmetalle.

Sauerstoff (Oxygenium).

Symb. = O. AG. = 15,96 (16).

Der Sauerstoff wurde von Priestley 1744 entdeckt, er ist ein farb-, geschmack- und geruchloses Gas und findet sich im freien Zustande in der atmosphärischen Luft, von welcher er dem Raume nach ungefähr $^1/_5$ ausmacht. Mit anderen Elementen verbunden bildet er fast die Hälfte der Erdrinde.

Der Sauerstoff ist 15,96 mal schwerer als das gleiche Volumen Wasserstoff und ist daher sein Volumgewicht, Wasserstoff als Einheit angenommen, gleich 15,96. Ein Liter Sauerstoff wiegt bei 0^0 und 760 mm Barometerstand 1,42966 gr. Bei sehr niederer Temperatur und entsprechendem Drucke verdichtet er sich zu einer Flüssigkeit von — 184^0 Siedepunkt.

Man stellt den Sauerstoff am einfachsten aus Kaliumchlorat her, indem man dieses Salz in einer geeigneten Vorrichtung für sich oder mit Braunstein gemengt erhitzt. Im letzteren Falle geht die Gasentwicklung regelmässiger und bei niedrigerer Temperatur vor sich. Man bereitet sich am besten ein Gemenge von 12 Thl. Kaliumchlorat und 5 Thl. Braunstein, indem man die Bestandtheile wiegt, jeden für sich pulverisiert und dann vermengt. Die Mischung wird in eine Retorte aus schwer schmelzbarem Glase oder aus Kupfer (wenn es sich um die Herstellung von grösseren Mengen Sauerstoff handelt) gebracht, diese mittels eines Kautschukschlauches mit dem Gasometer, in welchem man das Gas aufsammeln will, in Verbindung gebracht und nun mittels eines Bunsenbrenners erhitzt. Die Gasentwicklung erfolgt anfangs langsam, später stürmisch und lässt sich durch stärkeres oder schwächeres Erhitzen leicht reguliren.

Die Anordnung des Apparates zur Herstellung von grösseren Mengen Sauerstoff zur Erzeugung von Hydroxygengaslicht zeigt Fig. 1.

Sauerstoff kommt in Stahlcylindern auf 100 Atmosphären comprimirt in den Handel; ein solcher Cylinder enthält gewöhnlich 1000 Liter Sauerstoff.

Der Sauerstoff ist in Wasser wenig, etwas mehr in Alkohol löslich; er unterhält das Athmen und Brennen; brennbare Stoffe verbrennen auf die Entzündungstemperatur erhitzt im Sauerstoffgase mit viel mehr Glanz,

als an der Luft. Sie verbinden sich dabei mit dem Sauerstoffe. Ein glimmender Holzspan entzündet sich; Schwefel, im Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt mit sehr heller blauer, Phosphor mit blendend weisser Flamme. Glühendes Eisen verbrennt mit hellem Glanze u.s.w. Der Sauerstoff verbindet sich mit den meisten Elementen direkt; man nennt die Verbindungen der Elemente mit Sauerstoff Oxyde und den Vorgang der Verbindung mit Sauerstoff Oxydation.

Lässt man den elektrischen Funken (oder besser stille elektrische Entladungen) durch Sauerstoffgas schlagen, so nimmt man einen eigenthümlichen Geruch war; der Sauerstoff, welcher längere Zeit so behandelt wurde, riecht eigenartig und wirkt weit kräftiger oxydirend auf andere Körper ein.

Man bezeichnet diesen veränderten Sauerstoff als Ozon. Bei der Umwandlung von Sauerstoff in Ozon tritt eine Volumsverminderung ein — Ozon ist demzufolge (im Moleküle) verdichteter Sauerstoff. Das Volumgewicht desselben ist $1\frac{1}{2}$ mal so gross als jenes von Sauerstoff d. h. 3 Raumtheile Sauerstoff verdichten sich zu 2 Raumtheilen Ozon.



Fig. 1.

Ozon bildet sich bei vielen langsamen Oxydationsprozessen und beim raschen Verdunsten grösserer Mengen Wasser; unter dem Einflusse des Lichtes nehmen flüchtige Oele und Aether Sauerstoff aus der Luft auf und führen denselben in Ozon über. Da Ozon aus Jodkalium und anderen Jodverbindungen Jod auszuscheiden vermag färben sich jodirte Kollodien, welche mit ozonisirtem Aether angesetzt wurden, rasch roth.

Die eigenthümliche Erscheinung, dass ein Grundstoff in zwei oder mehreren Zuständen auftritt und dabei bezüglich gewisser Eigenschaften oft die grösste Verschiedenheit äussert, bezeichnet man als Allotropie; man sagt im obigen Falle, der Sauerstoff existire in zwei allotropischen Modifikationen.

Wasserstoff (Hydrogenium).

Symb. = H. AG. = 1.

Der Wasserstoff ist ein farb- und geruchloses Gas, welches 14,43 mal leichter als Luft ist. Er lässt sich bei — 150 °C und einem Drucke von 650 Atmosphären zu einer stahlblauen Flüssigkeit verdichten. Der Wasserstoff brennt angezündet mit farbloser Flamme, indem er sich mit dem Sauerstoffe der Luft zu Wasser verbindet. Er findet sich selten im freien Zustande; in grösster Menge gebunden an Sauerstoff als Wasser.

Zur Darstellung von Wasserstoff benutzt man Zink oder Eisen, welches mit verdünnter Schwefelsäure in einem Gasentwicklungsapparate behandelt wird.

Ein Gemisch von 2 Volumen Wasserstoff und 1 Volum Sauerstoff explodirt, wenn es mit einem brennenden Körper in Berührung kommt, mit starkem Knalle, weshalb dieses Gasgemisch Knallgas genannt wird. Bläst man in eine Wasserstoffflamme mittels einer geeigneten Vorrichtung (Linnemann'sches Gebläse) Sauerstoff, so erhält man eine sehr heisse schwachleuchtende Flamme. Bringt man in diese Flamme einen Kalk-, Magnesia- oder Zirkoncylinder (Plättchen), so wird derselbe weissglühend und giebt ein an chemisch wirksamen Strahlen reiches Licht (Drummondsches Kalklicht), welches zu Projektionszwecken, photographischen Vergrösserungen wie auch zur Herstellung von Mikrophotographien vielfache Verwendung findet. Statt des Wasserstoffgases kann auch Leuchtgas verwendet werden.

Der Wasserstoff vermag bei entsprechend hoher Temperatur gewissen sauerstoffhaltigen Verbindungen diesen zu entziehen, wobei Wasser gebildet wird — bringt man z. B. in einer Glasröhre Kupferoxyd zum Glühen und leitet Sauerstoff darüber, so wird dasselbe in Kupfer verwandelt, während am anderen Ende des Rohres Wasserdampf entweicht. Man nennt diese Vorgänge der Entziehung von Sauerstoff aus einer Verbindung: Reduktion und bezeichnet die Körper, welche das Vermögen anderen Körpern Sauerstoff zu entziehen besitzen als reduzierende Substanzen.

Oxyde des Wasserstoffs.

Wasser (Wasserstoffoxyd) H_2O. MG. = 18. Wasser bildet sich durch direkte Verbindung des Wasserstoffes mit Sauerstoff bei der Verbrennung des ersteren an der Luft, sowie beim Verbrennen wasserstoffhältiger organischer Körper.

Wenn man Wasser der Einwirkung des elektrischen Stromes aussetzt, wird dasselbe in seine Bestandtheile Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt. Wenn man diese Zersetzung in dem nebenstehend (S. 7) gezeichneten kleinen Apparate vornimmt, wird man an den graduirten Rohren nach einiger Zeit bemerken, dass sich von dem einen Bestandtheile, dem Wasserstoff, zweimal so viel dem Volumen nach abscheidet als vom Sauerstoff. Das Verhältniss der Gewichte gleicher Raumtheile Sauerstoff und Wasserstoff ist 1 : 16. Wenn daher zwei Raumtheile Wasserstoff mit einem Raumtheile Sauerstoff verbunden sind, so ist das Verhältniss ihrer Gewichte wie 2 : 16 oder 1 : 8.

Das Wasser ist in reinem Zustande eine geruchlose, farblose Flüssigkeit, welche bei 0 °C erstarrt und bei 100 °C siedet.

Wenn man Kochsalz in Wasser bringt, so wird man nach kurzer Zeit, wenn genügend Wasser vorhanden war, nichts mehr von dem Kochsalze wahrnehmen: das Kochsalz hat sich im Wasser gelöst. Eine grosse Anzahl von festen Körpern sind in Wasser löslich. Beim Auflösen eines Körpers in einem Lösungsmittel wird man stets eine Temperaturveränderung konstatiren können, auch wird man finden, wenn man das spezifische Gewicht der Lösung mit jenem des Wassers = 1 vergleicht, dass dieses sich geändert hat. Diese Aenderung steht mit dem Ge-

halte der Lösung an fester Substanz in einem bestimmten Verhältnisse, so dass man, wenn nur ein Körper in einem bestimmten Lösungmittel gelöst war, von der Dichte auf den Gehalt der Lösung an dem betreffenden Körper schliessen kann. Dies ist, da die Durchführung einer Dichtebestimmung mittels des Araeometers eine sehr einfache ist, eine Methode zur Gehaltsbestimmung von Lösungen, welche sehr häufig im Laboratorium des Photographen und Reproduktionstechnikers zur Bestimmungen des Gehaltes der Silberbäder an Silbernitrat, der Eisenchloridlösungen an Eisenchlorid u.s.w. angewandt wird. Die Gehaltsbestimmung von Lösungen auf diesem Wege ist nur zulässig, wenn ausser dem zu ermittelnden Körper keine fremden Stoffe, welche die Dichte beeinflussen, in der Lösung enthalten sind.

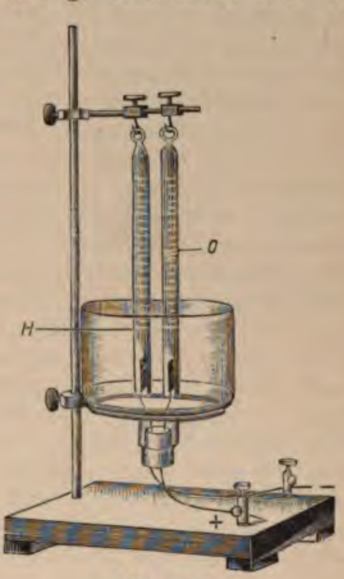


Fig. 2.

Aus manchen Lösungen scheiden sich die gelösten Stoffe beim langsamen Verdunsten oder bei Abkühlung der konzentrirten heissen Lösung in Form regelmässiger von geometrischen Figuren begrenzter Gebilde ab, welche wir **Krystalle** und den Vorgang ihrer Bildung **krystallisieren** nennen. Bei dem Entstehen von Krystallen spielt das Wasser oft eine bedeutende Rolle, indem es in manchen Krystallen in gebundener Form als **Krystallwasser** enthalten ist. Verbindungen, welche Krystallwasser enthalten, geben dasselbe häufig beim Liegen an der Luft ab; man sagt von solchen Körpern, sie **verwittern**. Andere Substanzen ziehen Wasser aus der Luft an, in welcher sich dasselbe in Form von Wasserdampf stets findet; solche Substanzen heissen **hygroskopisch**, z. B. Chlorcalcium, Chlorzink u. a. welche in kurzer Zeit an der Luft zerfliessen. Beim Erhitzen geben die meisten krystallwasserhaltigen Körper dieses ab und gehen in pulverige Massen über. Man bezeichnet das Erhitzen zum Zwecke der Austreibung des Wassers als **Kalzinieren** (krystallisierte und kalzinierte Soda). Reines Wasser siedet bei einem Barometerstande von 760 mm bei 100 °C, wobei es sich in Dampf verwandelt. Leitet man den Wasserdampf durch von aussen abgekühlte Rohre oder Gefässe, so geht er wieder in den tropfbar flüssigen Zustand über. Man bezeichnet jenen Vorgang, bei welchem eine Flüssigkeit in Dampf übergeführt und dieser Dampf an geeigneter Stelle wieder zur Verdichtung durch Abkühlung gebracht wird, als **Destillation**. Dabei bleiben in der Flüssigkeit gelöst gewesene Körper in dem Gefässe, in dem die Erhitzung erfolgte, zurück. Das Destillat, d. h. die durch Abkühlung des Dampfes erhaltene Flüssigkeit, ist also frei von festen Körpern. — (Destilliertes Wasser). Das Wasser lässt sich durch Destillation leicht reinigen. Auch bei niederer Temperatur findet eine langsame Verdampfung (Verdunstung) des Wassers an der Luft statt; in Folge dieses

Umstandes verdunsten von der Oberfläche der grossen die Erde zu $^4/_5$ bedeckenden Wassermassen fortwährend grosse Mengen von Wasser, welche Wolken bilden und als Schnee oder Regen wieder zur Erde zurückkehren. Regenwasser ist eine Art destillierten Wassers und somit frei von fremden festen Substanzen. Es wird vom Erdboden aufgenommen und löst aus demselben viele Stoffe auf, sodass es, wenn es als Quell zu Tage tritt, oder aus einem Brunnen geschöpft wird, je nach der Natur des Bodens, den es durchsickert hat, mehr oder weniger feste Stoffe gelöst enthält. Diese Stoffe sind sehr verschiedener Natur; meistens ist es Kalk oder Magnesia in Form von Calcium- und Magnesiumcarbonat. Enthält ein Wasser viel von diesen Stoffen, so nennt man es ein hartes Wasser, im entgegengesetzten Falle ein weiches Wasser. Das harte Wasser zersetzt alkoholische Seifenlösung unter Flockenbildung und giebt beim Kochen Ausscheidungen mineralischer Natur. Es eignet sich nicht gut für gewisse Zwecke, so z. B. zur Herstellung von Goldbädern, zum Ansetzen von Silberbädern und von Entwicklerflüssigkeiten. Für derartige Zwecke ist es am besten, wenn man destilliertes Wasser verwendet. In Ermanglung dessen kann man Regenwasser oder Flusswasser benutzen. Hartes Wasser ist auch, da es Seifenlösung zersetzt, indem unlösliche Kalkseife entsteht zum Anreiben der lithographischen Tusche (aus Seife, Fett, Wachs, und Kienruss bestehend) nicht geeignet.

Wasser, welches man zu photographischen Zwecken benutzen will, soll möglichst frei von Nitraten, Nitriten, Ammoniak und organischen Stoffen sein. Ein Gehalt von Nitraten in Wasser lässt sich nachweisen, indem man 100 ccm zur Trockne verdampft, einen Tropfen konzentrirter Schwefelsäure und einen Tropfen Brucinlösung zufügt, bei Gegenwart von Nitraten entsteht eine Blaufärbung. Nitrite werden nachgewiesen, wenn man dem Wasser einige Tropfen Schwefelsäure zufügt und dann ein Gemenge von Jodkaliumlösung und Stärkekleister (Blaufärbung). Ammoniak lässt sich mit Hülfe von Nesslers Reagens: (6 gr Jodkalium in möglichst wenig Wasser gelöst, soviel Sublimatlösung, dass der Niederschlag, welcher anfangs entsteht, sich eben noch löst, und 15 gr Aetzkali — das Ganze auf 1200 ccm verdünnt) nachweisen. Bei etwas grösserem Ammoniakgehalt entsteht ein brauner Niederschlag bei geringem Ammoniakgehalt eine gelbe Trübung. Destilliertes Wasser darf beim Verdampfen (auf einem Uhrglase oder in einer kleinen Platinschale) keinen Rückstand hinterlassen.

Es giebt Wässer, welche verhältnissmässig grosse Mengen von gewissen Mineralbestandtheilen enthalten; solche Wässer heissen Mineralwässer.

Waserstoffdioxyd. (Wasserstoffsuperoxyd. Wasserstoffhyperoxyd) H_2O_2. MG. = 34.

Der Wasserstoff verbindet sich mit Sauerstoff ausser zu Wasser auch zu einer Verbindung, welche zweimal soviel Sauerstoff als das Wasser enthält: zu Wasserstoffdioxyd. Dieser Körper kann nicht direkt aus den beiden Elementen hergestellt werden, sondern wird durch doppelte Umsetzung erhalten, indem man Bariumdioxyd mit verdünnter Schwefelsäure, oder mit Wasser und Kohlensäure behandelt:

$$\underset{\text{Bariumdioxyd}}{BaO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} = \underset{\text{Bariumcarbonat}}{BaCO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O_2}$$

Im reinen Zustande ist das Wasserstoffdioxyd eine dickliche farblose Flüssigkeit (Spez. Gew. = 1.45) welche sich sehr leicht zersetzt. Bei dieser Zersetzung wird Sauerstoff frei, welcher im Augenblicke des Freiwerdens viel kräftiger oxydirend wirkt als freies Sauerstoffgas. Wir bezeichnen ein Element im Augenblicke des Freiwerdens aus einer Verbindung als im „status nascendi" befindlich und es ist eine Thatsache, welche sich durch die Theorie leicht erklären lässt, dass die Körper im „status nascendi" weit energischer wirken als im freien Zustande. Das Wasserstoffdioxyd ist deshalb ein sehr kräftiges Oxydationsmittel. Es zerstört viele Pflanzen- und Thierfarbstoffe. Wasserstoffdioxyd entsteht übrigens bei sehr vielen chemischen Prozessen insbesondere Oxydationen, wenn z. B. Phosphor in Berührung mit Luft und Wasser gebracht wird, wenn Pyrogallol oder Gerbsäure einer langsamen Oxydation an der Luft unterzogen werden u. A. Zu erwähnen ist noch, dass manche Metalle (Silber, Gold u.s.w.) das Wasserstoffdioxyd zu zersetzen vermögen, ohne dass sie sich dabei selbst verändern würden.

Das Wasserstoffdioxyd wird zum Bleichen von verschiedenen organischen Stoffen (Elfenbein, Federn u.s.w.) verwendet. Alte vergilbte Kupferstiche und Drucke lassen sich durch Wasserstoffsuperoxyd bei vorsichtiger Anwendung ziemlich gut restaurieren, indem dasselbe wohl den Farbstoff im Papier angreift, die Druckerschwärze aber nicht verändert.

Stickstoff (Nitrogenium).

Symb. = N. AG. = 14,01 (14).

Farbloses Gas ohne Geruch und ohne Geschmack; findet sich im freien Zustande in der atmosphärischen Luft, welche ein Gemenge von 75,5 Thl. Stickstoff, 1,5 Thl. Argon[1]) und 23 Thl. Sauerstoff darstellt. In Verbindung mit anderen Elementen findet sich Stickstoff im Thier- und Pflanzenreiche. Wenn man der Luft den Sauerstoff entzieht, erhält man ein Gemenge von Stickstoff und Argon. Reinen Stickstoff stellt man durch Erhitzen von Ammoniumnitrit dar. Stickstoff ist nicht brennbar, verbindet sich nur schwierig direkt mit anderen Elementen, während er in seinen Verbindungen dieses träge Verhalten meist nicht zeigt.

Verbindungen von Stickstoff mit Sauerstoff.

Wir kennen fünf Verbindungen von Stickstoff mit Sauerstoff; dieselben enthalten auf je 28 Gewichtstheile Stickstoff, 16, 32, 48, 64 und 80 Gewichtstheile Sauerstoff,

Wenn wir diese Verbindungen näher betrachten, werden wir bemerken, dass sich mit je 28 Gwthl. Stickstoff 1×16, 2×16, 3×16, 4×16, 5×16 Gwthl. Sauerstoff verbunden haben. Wasserstoff verbindet sich mit Sauerstoff in den Verhältnissen $2 : 16$ und $2 : 2 \times 16$. — In beiden Fällen haben wir Beispiele für ein weiteres Grundgesetz der

[1]) Argon ist ein gasförmiges Element; dasselbe wurde erst vor zwei Jahren von Raleygh und Ramsay als solches und als normaler Bestandtheil der Luft erkannt; es zeichnet sich vor dem Stickstoff durch sein eigenthümliches spectrales Verhalten und die Eigenschaft sich noch schwerer mit anderen Elementen direkt zu verbinden als dieser, aus, welche Eigenschaft zur Darstellung des Argon benutzt wird.

Chemie, für das Gesetz der multiplen Proportionen, welches lautet: Wenn zwei Elemente sich in verschiedenen Verhältnissen verbinden, so stehen die relativen Mengen des einen, welche sich mit ein und derselben Menge des anderen Elementes verbinden, untereinander in einem einfachen durch ganze Zahlen ausdrückbaren Verhältnisse.

Auf das Gesetz von den konstanten (s. Einleitung) und auf jenes der multiplen Proportionen gründete Dalton die chemische Atomtheorie. Nach dieser heute allgemein angenommenen Hypothese ist die Materie nicht unbegrenzt theilbar, sondern es besteht jeder Stoff in letzter Linie aus kleinsten Theilchen: Atomen. Diese Atome sind bei einem und demselben Elemente naturgemäss unter sich gleich, also auch gleich schwer, dagegen sind die Atome verschiedener Elemente sowohl in ihren anderen Eigenschaften als auch im Gewichte verschieden. Die bisher als Verbindungsgewichte bezeichneten relativen Gewichtsmengen der Elemente sind zu Folge der Atomtheorie die relativen Gewichte der einzelnen Atome auf Wasserstoff = 1 bezogen, und die Symbole, deren wir uns zur Bezeichnung der Verbindungsgewichte bedienen, stellen nunmehr die Atome der Elemente dar.

Chemische Verbindungen bringt man dadurch zum Ausdrucke, dass man die den einzelnen Komponenten entsprechenden Symbole neben einander setzt. Auf diese Weise erhält man „chemische Formeln". So bedeutet die Formel H_2O eine Verbindung, deren kleinste Theilchen aus 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff bestehen, die Indexziffer rechts vom Symbol giebt die Zahl der Atome des betreffenden Elementes, welches die Verbindung enthält, an. Die Formel H_2O_2 bezeichnet eine Verbindung, deren kleinste Theilchen aus 2 Atomen Wasserstoff und 2 Atomen Sauerstoff bestehen u.s.w. Die kleinsten Theilchen der Verbindungen werden Molekel oder Moleküle genannt. Sie können für sich existiren, während man von den Atomen annimmt, dass sie für sich allein nicht — sondern nur miteinander verbunden bestehen können.

Das relative Gewicht eines Moleküls wird Molekulargewicht genannt und man erhält das Molekulargewicht einer Verbindung, wenn man die Gewichte der einzelnen Atome, aus denen sie besteht, addirt.

Wenn sich die einfachen Körper im gasförmigen Zustande vereinigen, gestalten sich, da die Volumgewichte derselben gleich den Atomgewichten sind, die Verhältnisse sehr einfach. Das Volumgewicht einer Verbindung im gasförmigen Zustande ist nur halb so gross als das Molekulargewicht derselben; die Moleküle nehmen in gasförmigem Zustande den Raum von zwei Atomen Wasserstoff ein.

Es ist das Molekulargewicht des Wassers = 17,96
das Volumgewicht = 8,98
das Molekulargewicht des Ammoniak = 17,01
das Volumgewicht = 8,50

Das Zeichen für Wasser H_2O bedeutet nicht bloss dass dasselbe eine Verbindung zwischen zwei Atomen Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff darstellt, sondern sagt uns auch, dass zwei Volumen Wasserstoff sich mit einem Volumen Sauerstoff zu zwei Volumen Wasserdampf verbunden haben.

Mit Hilfe der Atomgewichte kann man, wenn man die Formeln der einzelnen Verbindungen kennt, leicht berechnen, welche Gewichtsverhältnisse bei den Umsetzungen der Verbindungen ins Spiel kommen und sich die Quantität des zu erhaltenden Produktes bei chemischen Umsetzungen im Vorhinein berechnen, z. B.: Wie viel Jodkalium benöthigt man zur Umsetzung von 100 g Silbernitrat in Jodsilber? Das Molekulargewicht des Silbernitrats ist 169,66, jenes des Jodkaliums 165,58; ein Molekül Jodkalium erfordert ein Molekül Silbernitrat nach der Gleichung:

$$AgNO_3 + KJ = KNO_3 + AgJ.$$

wobei ein Molekül Jodsilber = 234,2 entsteht Also brauchen 169,66 g Silbernitrat 165,58 g Jodkalium, daher werden 100 g Silbernitrat

$$\frac{165{,}58 \times 100}{169{,}66} = 97{,}59 \text{ g}$$

Jodkalium benöthigen.

Diese Berechnungsweise wird Stöchiometrie und die Rechnungen werden stöchiometrische Rechnungen genannt.

Der Stickstoff verbindet sich mit Sauerstoff direkt selbst bei sehr stark erhöhter Temperatur nicht, wohl aber, wenn der elektrische Funke durchschlagen gelassen wird, in welchem Falle rothe Dämpfe von Stickstoffdioxyd entstehen. Das Stickstoffdioxyd geht bei Gegenwart von Wasser in Salpetersäure über, eine Verbindung welche den Ausgangspunkt für die verschiedenen Stickstoffverbindungen bildet.

Salpetersäure HNO_3, MG. = 63, wird gewöhnlich aus dem Chilisalpeter ($NaNO_3$), einem Minerale, welches sich an der Küste von Chili in grossen Mengen findet, hergestellt, indem man dieses Salz mit Schwefelsäure erhitzt; es entsteht durch Doppelumsetzung Salpetersäure:

$$\underset{\text{Chilisalpeter}}{2\,NaNO_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO_3}$$

Die Darstellung geschieht in grossen gusseisernen Cylindern und wird die entweichende Säure in thönernen Gefässen (Tourrils) zum Kondensiren gebracht. Reine Salpetersäure ist eine farblose rauchende ätzende Flüssigkeit vom spez. Gew. = 1,53 bei 15 °C. — Am Lichte färbt sie sich gelb indem Zersetzung eintritt und Oxyde des Stickstoffes unter freiwerden von Sauerstoff sich ausscheiden. Die gewöhnliche Salpetersäure des Handels enthält nur 68% HNO_3 siedet bei 120,5 °C und führt den Namen Scheidewasser, weil sie die Eigenschaft Silber und viele andere Metalle aufzulösen besitzt, hingegen das Gold nicht angreift.

Rothe, rauchende Salpetersäure nennt man eine Salpetersäure, welche viel Stickstoffdioxyd aufgelöst enthält.

Es ist in vielen Fällen wünschenswerth den Gehalt einer verdünnten Säure an Salpetersäure zu kennen. Da derselbe zu der Dichte in einem gewissen Verhältnisse steht, kann man durch Ermittlung der Dichte der fraglichen Säure mit Zuhilfenahme der nachfolgenden Tabelle leicht den Gehalt an Salpetersäure bestimmen.

Dichte und Gehalt der Salpetersäure. (Nach Kolb).

Grade Baumé	Spez. Gewicht	100 Thl. enthalten bei 15° HNO_3	Grade Baumé	Spez. Gewicht	100 Thl. enthalten bei 15° HNO_3	Grade Baumé	Spez. Gewicht	100 Thl. enthalten bei 15° HNO_3
0	1,000	0,2	18	1,143	23,6	36	1,334	52,9
1	1,007	1,5	19	1,152	24,9	37	1,346	55,0
2	1,014	2,6	20	1,161	26,3	38	1,359	57,3
3	1,022	4,0	21	1,171	27,8	39	1,372	59,6
4	1,029	5,1	22	1,180	29,2	40	1,384	61,7
5	1,036	6,3	23	1,190	30,7	41	1,398	64,5
6	1,044	7,6	24	1,199	32,1	42	1,412	67,5
7	1,052	9,0	25	1,210	33,8	43	1,426	70,6
8	1,060	10,2	26	1,221	35,5	44	1,440	74,4
9	1,067	11,4	27	1,231	37,0	45	1,454	78,4
10	1,075	12,7	28	1,242	38,6	46	1,470	83,0
11	1,083	14,0	29	1,252	40,2	47	1,485	87,1
12	1,091	15,3	30	1,261	41,5	48	1,501	92,6
13	1,100	16,8	31	1,275	43,5	49	1,516	96,0
14	1,108	18,0	32	1,286	45,0	49,5	1,524	98,0
15	1,116	19,4	33	1,298	47,1	49,9	1,530	100,0
16	1,125	20,8	34	1,309	48,6			
17	1,134	22,2	35	1,321	50,7			

Säuren, Basen, Salze.

Die Salpetersäure ist das erste Beispiel einer wichtigen Reihe von Verbindungen, welche wir Säuren nennen.

Die Säuren sind meistens in Wasser löslich, haben sauren Geschmack und die Eigenschaft blaues Lakmuspapier (mit Lakmusfarbstoff gefärbtes ungeleimtes Papier) roth zu färben. Alle Säuren enthalten Wasserstoff. Derselbe ist entweder mit einem Elemente verbunden oder mit einer Elementengruppe, in welch letzteren Fällen stets Sauerstoff zugegen ist; diese Säuren führen deshalb den Namen Oxysäuren. Die Oxysäuren lassen sich als Wasser, in welchem Wasserstoff durch eine sauerstoffhaltige Atomgruppe ersetzt ist, auffassen; so ist die Salpetersäure eine Oxysäure des Stickstoffes und entspricht der Formel NO_2 OH. Wenn man den Wasserstoff einer Oxysäure durch ein Metall ersetzt, verschwinden die sauren Eigenschaften und es entsteht eine Verbindung, welche wir als Salz bezeichnen. Salze entstehen, wenn das betreffenden Metall in der Säure aufgelöst wird oder aber, wenn man gewisse Sauerstoffverbindungen der Metalle, (Oxyde oder Hydroxyde) mit den Säuren zusammenbringt. Die in Wasser leicht löslichen Metalloxyde besitzen die Eigenschaften rothes Lakmuspapier blau zu färben und schmecken laugenhaft, man bezeichnet sie als Alkalien und sagt von einem Stoffe, welcher die Eigenschaft besitzt, durch Säure geröthetes Lakmuspapier blau zu färben: er reagiert alkalisch. Setzt man zur Auflösung eines Alkalis eine Säure, so verschwindet bei einem gewissen Punkte sowohl der alkalische als der saure Geschmack, die Lösung reagirt nicht mehr auf Lakmuspapier, sie ist neutral und enthält das Salz des betreffenden Alkalimetalls und der Säure.
verbu

Die Alkalien haben eine grosse Neigung sich mit den Säuren unter Bildung von Salzen zu verbinden, ähnlich verhalten sich viele andere Oxyde und Hydroxyde, man bezeichnet dieselben als Basen.

Fast alle Salze der Salpetersäure (Nitrate) sind in Wasser löslich. Viele derselben wie z. B. Silbernitrat, Urannitrat, Bleinitrat, Quecksilbernitrat u.s.w. finden zu photographischen Zwecken Verwendung. Die Salpetersäure besitzt ein Atom Wasserstoff, welches durch Metalle ersetzbar ist. Wir nennen solche Säuren einbasische Säuren zum Unterschiede von anderen Säuren, welche z. B. zwei oder drei Atome durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff im Moleküle besitzen und zwei- resp. dreibasische Säuren genannt werden.

Die Salpetersäure ist ein kräftiges Oxydationsmittel; sie wirkt auf viele unorganische, wie auch auf organische Stoffe ein. Die meisten Metalle werden von Salpetersäure angegriffen (eine Ausnahme bilden Gold, Platin und die Metalle der Platingruppe). Sie wird aus diesem Grunde als Aetzmittel für Kupfer, Messing und Zink angewendet. Kupfer und Messing ätzt man mit starker Säure; es entwickelt sich hierbei Stickstoffdioxyd NO_2, welches eingeathmet gesundheitsschädlich wirkt, weshalb solche Aetzungen in gut ventilierten, mit Abzügen versehenen Räumen vorgenommen werden sollen. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$3\,Cu + 8\,HNO_3 = 3\,Cu(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O$$

Das Stickstoffoxyd, ein farbloses Gas nimmt aus der Luft Sauerstoff auf und verwandelt sich in Stickstoffdioxyd NO_2. Zink ätzt man mit verdünnter Säure (2—6 %ig), dabei wird einerseits Stickoxydulgas gebildet, andererseits wird Wasserstoff frei, welcher im status nascendi auf die Salpetersäure einwirkt, wobei Ammoniumnitrat gebildet wird:

$$Zn + 2\,HNO_3 = Zn\,(NO_3)_2 + 2\,H$$
$$2\,HNO_3 + 4\,H_2 = NH_4\,NO_3 + 3\,H_2O.$$

bei etwas konzentrirteren Säuren (über 10 %ig) verläuft der Aetzprozess bereits anders, indem kein Ammoniumnitrat sondern verschiedene Stickstoffoxyde entstehen und zwar um so höhere, je konzentrierter die Säure war,

Zink oder Aluminium wird durch alkalische Lösungen von Nitraten angegriffen; dabei wird der Stickstoff in Ammoniak umgewandelt. Die Salpetersäure wird auch in der Photolithographie als Aetzmittel verwendet und zwar benutzt man sehr verdünnte mit Gummi angerührte Lösungen derselben.

Entzieht man der reinen konzentrierten Salpetersäure Wasser, indem man zu derselben Phosphorpentoxyd fügt, so erhält man bei niederer Temperatur farblose Krystalle von Salpetersäureanhydrid (Stickstoffpentoxyd N_2O_5, MG. = 118), einer sehr unbeständigen Verbindung, welche beim Erhitzen explodiert und mit Wasser Salpetersäure liefert. Wir nennen Oxyde, welche mit Wasser zusammengebracht Säuren geben, Anhydride.

Stickoxydul (Stickstoffmonoxyd) N_2O, MG. = 44, entsteht, wenn Zink mit sehr verdünnter kalter Salpetersäure (Spez. Gew. = 1,1) behandelt wird, es ist ein farbloses süsslich schmeckendes Gas, welches als Anästeticum bei Zahnoperationen dient. (Lustgas).

Untersalpetrige Säure HNO, MG. = 31. Die freie Säure kennt man nicht, wohl aber Salze derselben (Hyponitrite) wie z. B. das Silberhyponitrit, welches ein gelbes in Wasser lösliches Pulver darstellt.

Stickstoffoxyd NO, MG. = 30 entsteht, wenn mässig konzentrierte Salpetersäure auf gewisse Metalle wie z. B. Kupfer, Messing, Eisen, Nickel u. s. w. einwirkt. Farbloses Gas, wird an der Luft rothbraun, indem sich Stickstoffdioxyd NO_2 bildet.

Stickstofftrioxyd (Salpetrigsäureanhydrid) N_2O_3,MG. = 76, rothbraunes Gas, giebt in eiskaltes Wasser geleitet, eine blaue Lösung von salpetriger Säure; diese Säure ist sehr unbeständig, dagegen sind ihre Salze, welche man Nitrite nennt, beständig und finden, da sie leicht unter gewissen Umständen Sauerstoff aufnehmen und sich dabei in Nitrate umwandeln, Anwendung als Reduktionsmittel, — z. B. im Feerschen Primulinprozess, bei der Photographie in natürlichen Farben, im Copirprozesse.

Stickstoffdioxyd (Stickstofftetroxyd, Stickstoffperoxyd) NO_2, MG. = 46, entsteht, wenn Stickstoffoxyd mit Sauerstoff in Berührung kommt (s. o.). Braunrothe Dämpfe, welche sich mit Wasser in Stickstofftrioxyd und Salpetersäure oder Stickstoffoxyd und Salpetersäure zersetzen; man hielt dieses Gemisch für eine Säure und nannte dasselbe deshalb Untersalpetersäure.

Diese Oxyde spielen bei den Aetzprozessen mit Salpetersäure eine gewisse Rolle.

Stickstoff und Wasserstoff.

Ammoniak NH_3, MG. = 17. Ammoniak bildet sich, wenn stickstoffhaltige organische Substanzen in Fäulniss übergehen. Auch bei der trockenen Destillation der Steinkohlen entsteht Ammoniak, welches sich in dem wässerigen Antheile des Destillates findet und aus diesem gewonnen wird, indem man es mit Salzsäure versetzt, eindampft und die konzentrirte Lösung mit Aetzkalk erhitzt. Es entweicht Ammoniakgas; dasselbe ist im reinen Zustande arblos, besitzt einen stechenden Geruch und schmeckt laugenhaft. Es ist in Wasser sehr leicht löslich (1 ccm Wasser löst bei 0 ° C. 1148 ccm Ammoniakgas). Die Lösung schmeckt laugenhaft, riecht intensiv nach Ammoniak und führt den Namen Aetzammoniak oder Salmiakgeist. Je mehr Ammoniak das Aetzammoniak enthält, desto geringer ist die Dichte der Flüssigkeit; man kann, indem man die Dichte mittels eines Araeometers oder mittels des Piknometers bestimmt, aus nebenstehender Tabelle den Gehalt des Aetzammoniaks an Ammoniakgas entnehmen.

Das Ammoniakgas lässt sich bei einem Drucke von 7 Atmosphären zu einer Flüssigkeit verdichten, welche bei —35 ° C. siedet. Dieses Verhalten wird zur Herstellung von künstlichem Eis (Eisfabrikation nach Carré's Verfahren) benutzt.

Tabelle über den Gehalt an Ammoniak in der wässrigen Lösung und die Dichte der letzteren bei $+ 14^{0}$ C. (Nach Carius).

Spec. Gewicht	Proc. Ammoniak	Spec. Gewicht	Proc. Ammoniak	Spec. Gewicht	Proc. Ammoniak	Spec. Gewicht	Proc. Ammoniak
0,8844	36,0	0,9052	27,0	0,9314	18,0	0,9631	9,0
0,8864	35,0	0,9078	26,0	0,9347	17,0	0,9670	8,0
0,8885	34,0	0,9106	25,0	0,9380	16,0	0,9709	7,0
0,8907	33,0	0,9133	24,0	0,9314	15,0	0,9749	6,0
0,8929	32,0	0,9162	23,0	0,9449	14,0	0,9790	5,0
0,8953	31,0	0,9191	22,0	0,9484	13,0	0,9831	4,0
0,8976	30,0	0,9221	21,0	0,9520	12,0	0,9873	3,0
0,9001	29,0	0,9251	20,0	0,9556	11,0	0,9915	2,0
0,9026	28,0	0,9283	19,0	0,9593	10,0	0,9959	1,0

Das Ammoniak ist eine Verbindung, welche in der Photographie (Emulsionsbereitung) sowie in den Druckverfahren sehr häufig Anwendung findet.

Das Ammoniak vereinigt sich mit Säuren zu Salzen, z. B.

$$NH_3 + HNO_3 = \underset{\text{Ammoniumnitrat}}{NH_4NO_3}$$

und man wird, wenn man die Formeln dieser Salze mit jenen der Salze der Alkalien vergleicht, eine grosse Aehnlichkeit finden. Die Gruppe NH_4 Ammonium spielt die Rolle eines einwertigen Metalles, und man nimmt an, dass das Ammoniak, wenn es in Wasser gelöst wird, die Verbindung NH_4OH analog den Alkalimetallen bildet. Die Ammonsalze werden bei den Metallen besprochen werden.

Hydroxylamin NH_2OH; MG. = 33 entsteht, wenn Wasserstoff im status nascendi auf die Oxyde des Stickstoffes einwirkt. Es wird dargestellt, indem man Stickstoffoxyd (erhalten durch Behandeln von Kupferdrahtspähnen mit Salpetersäure) in eine erwärmte Mischung von Zinnstücken mit Salzsäure einleitet. Das resultirende salzsaure Hydroxylamin (Hydroxylaminchlorhydrat) $NH_3 \cdot OHCl$, kommt in den Handel in Form farbloser Krystalle.

Das technisch reine, salzsaure Hydroxylamin wurde ebenso wie das schwefelsaure Salz wegen seiner stark reducirenden Eigenschaften als Entwickler für Bromsilbergelatinetrockenplatten empfohlen. Bei allen vortheilhaften Eigenschaften, welche dieser Körper sonst besitzt, konnte er sich bisher nicht in die Praxis einbürgern, weil die bei der Entwicklung auftretenden Gasblasen (Stickstoff) ein Abheben der Gelatineschicht häufig zur Folge haben. Das rohe Präparat dient unter dem Namen Reduziersalz (Reduzierlösung) zur Reduktion des Silbers aus Silberrückständen photographischer Provenienz. [1])

Das Hydroxylamin eignet sich, wie Verfasser fand, sehr gut zur Herstellung von Silberspiegeln auf Glas.

Hydrazin (Diamid) N_2H_4, MG. = 32. Dieser Körper ist im freien Zustande erst vor kurzer Zeit dargestellt worden; er ist ein rauchendes Gas, welches sich in Wasser leicht löst. Die Lösung reagiert

[1]) A. Lainer, Photogr. Corresp. 1890, S. 155 u. 209.

alkalisch und giebt mit Säuren ähnlich dem Ammoniak beständige Salze, z. B. $N_2 H_4 \cdot 2 HCl$ Hydrazinchlorhydrat. Sowohl die Lösung von Hydrazin in Wasser als jene seiner Salze besitzet die Eigenschaft, Silber- und Kupfersalze zu reduciren, weshalb wiederholt Versuche angestellt wurden, es zur Entwicklung des latenten Bildes zu benutzen.[1])

Kohlenstoff.

Symb. = C. AG. = 11,97 (12).

Der Kohlenstoff ist ein fester Körper; er kommt in der Natur in drei verschiedenen Modifikationen vor: krystallisirt als Diamant und als Graphit und amorph. Der Diamant findet sich in farblosen oder gelblichen bis schwarzen Krystallen von grosser Härte und grossem Lichtbrechungs vermögen. Verwendung als Schmuckstein und zum Glasschneiden. Der Graphit bildet blätterige, undurchsichtige bleigraue Krystalle oder krystallinische Massen (Reissblei), färbt stark ab, wird zur Fabrikation von Bleistiften verwendet. Der Graphit leitet die Elektricität, deshalb benutzt man ihn, um Körper aus nichtleitenden Substanzen, welche abgeformt werden sollen, leitend zu machen (galvanoplastische Herstellung von Druckplatten nach Holzschnitten). Der Graphit wird ferner in den Reproductionstechniken dazu verwendet, auf nassem Wege hergestellte Strichnegative durch mechanisches Anreiben mit dem feinst geschlämmten Pulver zu verstärken (trockene Verstärkung). Wegen seiner grossen Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Alkalien wird er auch zum Einstauben der Zinkclichées, zur Verstärkung der Deckung, vor der letzten Aetzung verwendet. Für diese Zwecke ist ebenfalls ein völlig sandfreier, feinst geschlämmter Graphit zu benutzen.

Der amorphe Kohlenstoff entsteht, wenn organische, wasserstoffhaltige Substanzen bei Luftabschluss der Glühhitze ausgesetzt werden, oder wenn eine unvollständige Verbrennung derselben vor sich geht. Durch Glühen von Steinkohle bei Luftabschluss erhält man Coaks-, von Holz die Holzkohle, von Knochen das Spodium. Manche Materialien geben eine sehr feine, leichte und lockere Kohle, wie z. B. Weintrestern, Rebenholz, Korkabfälle, welche Kohle das Material zur Erzeugung von verschiedenen schwarzen Farben für die Drucktechniken, wie Frankfurterschwarz, Drusenschwarz, Spanischschwarz und Rebenschwarz abgeben.

Durch unvollkommene Verbrennung von Kienholz erhält man den Kienruss. Durch eine solche von fetten, ätherischen und Mineralölen in eigens construirten Lampen erhält man den Lampenruss. Derselbe wird gesammelt, und, um ihn von anhaftenden brenzlichen Theilen zu befreien, in luftdicht verschlossenen eisernen Cylindern ausgeglüht. Er dient zur Herstellung der Druckerschwärze, welche ausser diesem Bestandtheil noch Lein- oder Nussöl, etwas Seife und Berlinerblau enthält, ferner zur Bereitung der chinesischen Tusche, welche aus feinstem Russ, einem Bindemittel, Gummi oder feinem Leim und etwas Moschus besteht. Die lithographische (chemische, autographische) Tusche besteht aus Seife, Talg, gelbem Wachs, Schellack und Russ. Feinstvertheilter Kohlen-

[1]) Photogr. Wochenbl. 1889, S. 118.

stoff dient ferner als Pigment bei Herstellung von Kohledruckpapier und im Charbon-Velourverfahren, sowie zur Erzeugung von verschiedenen Farben: Kreidefarbe, Wachsfarbe, Ueberdruckfarbe, wie selbe im Stein- und Lichtdrucke Verwendung finden.

Verbindungen des Kohlenstoffes mit Sauerstoff.

Kohlendioxyd (Kohlensäureanhydrid), CO_2, MG. = 44.

Wenn Kohle oder ein kohlenstoffhaltiger Körper bei Luftüberschuss verbrennt, bildet sich Kohlendioxyd. Diese Verbindung, ein farb- und geruchloses Gas von säuerlichem Geschmacke, findet sich auch in der Luft sowie im Wasser, in manchen Mineralwässern sogar in erheblichen Mengen (Säuerlinge). Behufs Darstellung von Kohlendioxyd zersetzt man die Salze der (hypothetischen) Kohlensäure H_2CO_3 (Carbonate) mit Salzsäure oder Schwefelsäure, wobei Kohlendioxyd entweicht:

$$CaCO_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

Wenn man gewisse Carbonate erhitzt, so entweicht Kohlendioxyd und es bleibt das Oxyd des betreffenden Metalles zurück:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

Das Kohlendioxyd ist 1,53 mal schwerer als die Luft; man kann es deshalb aus einem Gefäss in ein anderes umleeren. Es entsteht beim Athmen der Menschen und Thiere, wobei der Sauerstoff der Luft in den Lungen unter Bildung von Kohlendioxyd verbraucht und letzteres mit dem inaktiven Stickstoff wieder ausgeathmet wird. Die Pflanzen nehmen unter dem Einflusse des Lichtes Kohlendioxyd aus der Luft auf und scheiden Sauerstoff aus, während im Finstern der umgekehrte Prozess vor sich geht. — Bei der geistigen Gährung entsteht ebenfalls Kohlendioxyd.

Durch Druck lässt sich das Kohlendioxyd zu einer farblosen Flüssigkeit (Sdp. = — 78 °C) verdichten (flüssige Kohlensäure). Wenn man Kohlendioxyd in Wasser, welches Kalk gelöst enthält (Kalkwasser) treten lässt, bildet sich ein weisser Niederschlag von Calciumcarbonat:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

Das Kohlendioxyd steht zur Kohlensäure, welche man im freien Zustande nicht kennt; in demselben Verhältnisse wie das Stickstoffpentoxyd zur Salpetersäure; es ist das Anhydrid der hypothetischen Kohlensäure und wird in der Praxis fälschlich Kohlensäure genannt. Die Kohlensäure besitzt im Molekül zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome, sie ist daher eine zweibasische Säure.

Während einbasische Säuren nur eine Reihe von Salzen geben können, existieren bei zweibasischen Salzen deren zwei, je nachdem nur eines oder beide Wasserstoffatome durch Metalle ersetzt werden. Im ersteren Falle erhält man Salze, welche meist sauer reagieren, saure Salze, im zweiten Falle werden neutrale Salze gebildet. Manche neutrale Salze, welche dieselbe Säure, aber verschiedene Basen enthalten, vermögen miteinander Doppelsalze zu bilden. (z. B. Alaun).

Kohlenoxyd CO, MG. = 28. Wenn Kohle bei ungenügendem Luftzutritte verbrennt oder wenn Kohlendioxyd über glühende Kohle geleitet wird, entsteht Kohlenoxyd:

$$CO_2 + C = 2\,CO$$

Es ist ein farb- und geruchloses Gas von giftigen Eigenschaften, welches angezündet mit blauer Flamme zu Kohlendioxyd verbrennt.

Kohlenstoff und Wasserstoff.

Diese beiden Elemente bilden miteinander eine grosse Anzahl von Verbindungen, Kohlenwasserstoffe, welche dadurch, dass alle anderen Elemente in dieselben treten, zu einer fast unbegrenzten wird. Diese Verbindungen und deren Studium bilden einen eigenen Theil der gesammten Chemie: die Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder organische Chemie, von welcher wir in diesem Buche das für unsere Zwecke Wichtige später kennen lernen werden.

An dieser Stelle sollen nur die einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffes mit Wasserstoff, das Methan, Aethan, Aethylen und Acetylen erwähnt werden. Diese Kohlenwasserstoffe sind sämmtlich Gase, deren Zusammensetzung den Formeln CH_4, C_2H_6, C_2H_4 und C_2H_2 entspricht. Aethylen und Acetylen finden sich im Leuchtgase, welches bei der trockenen Destillation der Steinkohlen entsteht. Das letztere Gas bildet sich auch, wenn Calciumkarbid, eine Verbindung von Kohlenstoff und Calcium, mit Wasser zusammengebracht wird. Da es mit leuchtender Flamme brennt und an Leuchtkraft das Leuchtgas übertrifft, wird es wegen der Einfachheit seiner Darstellung an Orten wo kein Leuchtgas zur Verfügung steht, als Ersatz für dieses zur Beleuchtung benutzt. Das Calciumkarbid wird im elektrischen Ofen aus Kalk und Kohle im Grossen hergestellt und gelangt bereits in den Handel.

Die Fähigkeit der Elemente Wasserstoff zu binden, ist, wie wir gesehen haben, eine verschiedene. So bindet ein Atom Sauerstoff 2, Stickstoff 3, Kohlenstoff 4 Wasserstoffatome. Man nennt diese Fähigkeit Valenz oder Werthigkeit des betreffenden Elementes und sagt, der Sauerstoff ist 2-, der Stickstoff 3- und der Kohlenstoff 4-werthig.

Wenn man die Atome der Elemente in Verbindungen durch solche anderer Elemente ersetzt, so kann z. B. an Stelle von zwei Atomen eines einwerthigen Elementes wie der Wasserstoff ein Atom eines zweiwerthigen, oder an Stelle von drei Atomen eines einwerthigen Elementes ein Atom eines dreiwerthigen eintreten. Man sagt, ein Atom des zweiwerthigen Elementes Sauerstoff ist gleichwerthig oder äquivalent zwei Atomen des einwerthigen Wasserstoffes u.s.w.

Wenn man gewissen Molekülen, welche diesen Bindungen entsprechen z. B. H_2O, NH_3, CH_4 u.s.w. ein Atom Wasserstoff entzieht, bleiben Reste zurück, welche ein Atom Wasserstoff zu binden vermögen, also einwerthig sind wie HO (Hydroxyl), NH_2 (Amid), CH_3 (Methyl), u.s.w. Diese Reste, Radikale, existieren zwar im freien Zustande nicht, wohl aber mit einander verbunden wie H_2O_2 (HO - HO) Wasserstoffsuperoxyd, N_2H_4 (NH_2 - NH_2) Hydrazin, C_2H_6 (CH_3 - CH_3) Aethan u.s.w. Die Radikale verhalten sich also wie die Elemente, bezüglich der Verbindungen, welche sie eingehen; es können sich demgemäss auch ungleiche Reste vereinigen wie z. B. NH_2 - OH Hydroxylamin.

Wenn sich zwei zweiwerthige Elemente so vereinigen, dass dieselben gegenseitig ihre Werthigkeiten binden, so hat man es mit einer doppelten Bindung zu thun, O = O (Sauerstoffmolekül); auch dreiwerthige Bindungen kommen vor, N ≡ N (Stickstoffmolekül), $N=N$ über O (N—N verbunden über O) Stickoxydul; 3 Atome Sauerstoff vereinigen sich unter gewissen Umständen zu Ozon (Siehe S. 5); hierbei findet einfache Bindung statt O—O über O, welche geringere Haltbarkeit als die doppelte Bindung besitzt.

Formeln, wie die hier gegebenen, welche die Bindung erkennen lassen, heissen zum Unterschiede von den empirischen Formeln, welche nur die Zusammensetzung des Körpers veranschaulichen, rationelle oder Konstitutionsformeln (Strukturformeln).

Uebrigens ist der chemische Werth eines Elementes durchaus nicht immer derselbe, was die Aufstellung von Hypothesen über diesen Gegenstand erschwert; so ist Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur gegen Chlor fünfwerthig, bei höherer Temperatur aber dreiwerthig. Der chemische Werth wechselt auch zuweilen mit der Natur des Elementes; Phosphor ist gegen Chlor, wie gesagt, fünfwerthig, gegen Wasserstoff dreiwerthig. Für viele Elemente lässt sich aber ein bestimmter Werth als normaler bezeichnen, so sind Wasserstoff, Chlor, Natrium, Kalium einwerthig, Sauerstoff, Calcium, Barium u. A. zweiwerthig. Dagegen sind Stickstoff und Phosphor drei- und fünfwerthig, Zinn und Blei zwei und vierwerthig u.s.w.

Chlor.

Symb. = Cl. AG. = 35.37 (35.4).

Das Chlor ist ein gasförmiges Element; es kommt in der Natur niemals im freien Zustande, dagegen sehr häufig an Metalle gebunden vor. Die wichtigste in der Natur vorkommende Chlorverbindung ist das Kochsalz „Natriumchlorid", aus welchem man das Chlorgas leicht darstellen kann, wenn man 22 Gwthl. desselben mit 10 Gwthl. Braunstein, 28 Gwthl. Schwefelsäure und 15 Gwthl. Wasser vorsichtig erwärmt:

$$4\,NaCl + MnO_2 + 3\,H_2SO_4 = 2\,NaHSO_4 + Na_2SO_4 + MnCl_2 + \mathbf{Cl_2} + 2\,H_2O$$

Das Chlor ist ein grünlich gelbes Gas von eigenartigem, erstickendem Geruche und giftigen Eigenschaften. Es ist 2.45 mal schwerer als die Luft und kann daher durch Einleiten in lufterfüllte offene Gefässe, aus denen es in Folge seiner grösseren Dichte die Luft verdrängt, aufgefangen werden. Bei 0° und 6 Atmosphären Druck verdichtet es sich zu einer gelben Flüssigkeit vom — 32 °C Siedepunkt.

Das Chlor ist in Wasser löslich, diese Lösung, das Chlorwasser, besitzt die Eigenschaften des Gases. Es zersetzt sich ziemlich rasch im Lichte unter Bildung von Salzsäure[1]), weshalb es im Dunkeln aufzubewahren ist.

[1]) Neben der Salzsäure entsteht nach Popper auch Chlorsäure, am raschesten geschieht die Zersetzung unter Einwirkung der stärker brechbaren Strahlen.

Chlorgas wirkt auf viele Stoffe sehr energisch ein, es verbindet sich direkt mit allen Metallen, unter Umständen unter Feuererscheinung. Besonders gross ist die Neigung des Chlors sich mit Wasserstoff zu verbinden. Mischt man gleiche Raumtheile dieser Elemente, so erhält man ein explosibles Gasgemenge, das Chlorknallgas. Die Vereinigung kann durch Berührung mit einem brennenden Körper oder durch das Licht hervorgerufen werden. Bei grellem Sonnenlichte erfolgt die Vereinigung sogar unter Explosion, während sie im zerstreuten Lichte langsamer vor sich geht. Das Maximum der Wirkung tritt im indigblauen Theile des Spektrums zwischen G und H und bei J auf. — Die Eigenschaft des Chlorknallgases, entsprechend der Menge des wirksamen Lichtes und der Einwirkungsdauer mehr oder weniger Chlorwasserstoffgas zu bilden, wurde zur Konstruktion eines Photometers (Bunsens Knallgasphotometer) benutzt.

Chlorgas wirkt auf viele organische Verbindungen unter Mitwirkung des Sonnenlichtes heftig ein, während es im Dunkeln weniger energisch oder gar nicht wirkt (z. B. auf Methan, Aethylen, Essigsäure, Citronensäure, Aethyläther, Alkohol, Benzol, Naphthalin u.s.w.). Wenn man in eine mit Chlor gefüllte Flasche einige Tropfen erwärmtes Terpentinöl (Verbindung von Kohlenstoff mit Wasserstoff) bringt, so entzündet sich dasselbe und verbrennt mit stark russender Flamme, indem das Chlor begierig den Wasserstoff des Terpentinöles an sich reisst und der freigewordene Kohlenstoff das Russen der Flamme bedingt. Chor wirkt im trockenen Zustande auf Farbstoffe wie z. B. Indigo nicht ein. Bei Gegenwart selbst nur geringer Mengen Wasser tritt aber sofort Entfärbung ein, indem der Wasserstoff des Wassers sich mit dem Chlor verbindet und Sauerstoff frei wird. In diesem Falle ist es also der im status nascendi befindliche Sauerstoff, welcher die Zerstörung des Farbstoffes bewirkt, auf den gewöhnlicher Sauerstoff ohne Wirkung bleibt. Es beruht dieses Verhalten des nascirenden Sauerstoffes darauf, dass die kleinsten Theilchen eines Körpers im freien Zustande nicht aus einem Atom, sondern aus mehreren bestehen. Während das Molekül eines Elementes eine Anzahl gleichartiger Atome vereinigt, besteht dasjenige einer Verbindung aus einer solchen von ungleichartigen Atomen. Wird ein Element aus einer Verbindung frei, so verbinden sich die einzelnen Atome unter sich, wenn kein Körper zugegen ist, auf den sie chemisch wirken können; im letzteren Falle aber wirkt die chemische Anziehungskraft des freien Atoms und dieses entzieht dem Körper jene Atome, zu welchen es eine grössere Verwandtschaft hat.

Chlorwasserstoff HCl, MG. = 36.4. Entsteht durch direkte Vereinigung von Chlor und Wasserstoff im Lichte unter gegenseitigem Austausche ihrer Atome:

$$<^{Cl}_{Cl} + <^{H}_{H} = <^{Cl}_{H} + <^{H}_{Cl},$$

dargestellt wird derselbe durch Erhitzen von Kochsalz (Chlornatrium) mit Schwefelsäure:

$$2\,NaCl + H_2\,SO_4 = 2\,HCl + Na_2\,SO_4$$

Chlorwasserstoff ist ein farbloses Gas von stechendem Geruche und stark saurem Geschmacke. Es ist im Wasser ausserordentlich leicht lös-

lich (1 Volum Wasser absorbirt bei 15° 450 Volumen des Gases), die Lösung raucht an der Luft, hat die Dichte = 1.22, reagiert stark sauer und wird deshalb auch Salzsäure genannt. Die Salzsäure besitzt die Eigenschaft viele Metalloxyde und Metalle unter Bildung von Salzen (Chloriden) zu lösen; sie stellt eine sogenannte Haloidsäure dar.

Die Haloidsäuren, zu denen die Verbindungen von Chlor, Brom, Jod und Fluor mit Wasserstoff gehören, bilden nur eine Reihe von Salzen, indem nur ein Wasserstoffatom durch Metall ersetzt werden kann, sind also einbasische Säuren. Die Salze dieser Säuren sind sauerstofffrei und werden zum Unterschiede von den Salzen der Oxysäuren — Haloidsalze genannt.

Die rohe Salzsäure des Handels wird als Nebenprodukt bei der Fabrikation der Soda nach dem Prozesse von Leblanc in grossen Mengen gewonnen und ist meist stark durch Eisen und seltener durch Arsen verunreinigt. Der Reproduktionstechniker sowie der Photograph benutzen meist die reine Säure und die Angaben in photographischen Werken beziehen sich gewöhnlich auf eine Säure von der Dichte 1,21 bei 15°C, welche ca. 42% Chlorwasserstoff enthält.

Die folgende Tabelle (nach Kolb) giebt die Dichte und den Gehalt der reinen Salzsäure an Chlorwasserstoff bei 15°C an.

Grade B	Dichte	% HCl	Grade B	Dichte	% HCl
0	1,000	0,1	16	1,125	24,8
1	1,007	1,5	17	1,134	26,6
2	1,014	2,9	18	1,143	28,4
3	1,022	4,5	19	1,152	30,2
4	1,029	5,8	19,5	1,157	31,2
5	1,036	7,3	20	1,161	32,0
6	1,044	8,9	20,5	1,166	33,0
7	1,052	10,4	21	1,171	33,9
8	1,060	12,0	21,5	1,175	34,7
9	1,067	13,4	22	1,180	35,7
10	1,075	15,0	22,5	1,185	36,8
11	1,083	16,5	23	1,190	37,9
12	1,091	18,1	23,5	1,195	39,0
13	1,100	19,9	24	1,199	39,8
14	1,108	21,5	24,5	1,205	41,2
15	1,116	23,1	25	1,210	42,4
			25,5	1,212	42,9

Sowohl die Salzsäure als auch Lösungen von Chloriden geben mit Silbersalzen einen weissen in Ammoniak leicht löslichen Niederschlag.

Reine Salzsäure darf beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen, mit einer Auflösung von Baryumchlorid soll kein weisser Niederschlag (Schwefelsäure) und mit dem 6 fachen Volumen Schwefelwasserstoffwasser versetzt, weder eine braune Trübung (Blei, Kupfer), noch eine gelbe (Arsen) entstehen. Die Salzsäure findet Verwendung als Mittel zur Entfernung von Gelbschleier bei mit Pyrogallol entwickelten Negativen, wozu man eine mit 3% Salzsäure versetzte kaltgesättigte Alaun-

lösung benutzt. Salzsäure wird ferner zum Klären der Bilder im Cyanotypprozesse, zur Fixierung von Platinbildern u.s.w. verwendet.

Ein Gemenge von 4 Thl. Salzsäure und 1 Thl. Salpetersäure löst eine Reihe von Metallen wie Gold, Platin u.s.w. und einige Metalloxyde, welche sich weder in Salz- noch in Salpetersäure allein lösen. Man nennt dieses Gemenge, welches durch seinen Gehalt an Chlor und Nitrosylchlorid $NOCl$, so energisch wirkt, weil es Gold (den König der Metalle) löst, Königswasser. Es wirkt als Zusatz zu Kollodionemulsionen schleierwidrig, drückt aber die Empfindlichkeit.

Chlor und Sauerstoff.

Anhydride	Säuren
Chlormonoxyd Cl_2O	$HClO$ Unterchlorige Säure
Chlortrioxyd Cl_2O_3	$HClO_2$ Chlorige Säure
(Cl_2O_5)	$HClO_3$ Chlorsäure
(Cl_2O_7)	$HClO_4$ Ueberchlorsäure

Die obige Reihe der Säuren veranschaulicht sehr schön das Gesetz der multiplen Proportionen; (Siehe S. 10).

Wenn man von der Chlorwasserstoffsäure HCl ausgeht, so erhält man durch Addition von 1, 2, 3 und 4 Atomen Sauerstoff diese Säuren. Dieselben sind für sich sehr wenig beständige Körper, welche insbesondere im Lichte eine mehr oder weniger rasche Zersetzung erleiden. Dagegen sind gewisse Salze dieser Säuren beständiger und finden, da sie beim Erhitzen den Sauerstoff leicht abgeben, wie z. B. das chlorsaure Kali und das überchlorsaure Kali zur Herstellung sogenannter Explosivpulver für Momentaufnahmen (siehe Magnesium) Verwendung.

Die unterchlorigsauren Salze dienen als Bleichmittel. (Chlorkalk, Javelle'sche Lauge). Unterchlorigsäuregas zerfällt im Sonnenlichte direkt in Chlor und Sauerstoff (Balard).

Chlorstickstoff NCl_3, MG. = 120,2 bildet sich, wenn Chlor im Ueberschusse auf Aetzammoniak wirkt — grüne ölige Tropfen, welche durch Stoss oder durch direktes Sonnenlicht zur Explosion gebracht werden. Daher erscheint Vorsicht beim Arbeiten mit Chlorgas und Ammoniak geboten.

Brom.

Symb. = Br. AG. = 79,76 (79,8).

Das Brom ist eine rothbraune schwere Flüssigkeit, vom spez. Gew. bei 0^0 = 3,187, welche an der Luft rothe Dämpfe abgiebt; es ist in seinen Reaktionen dem Chlor ungemein ähnlich und wird aus den Mutterlaugen von der Seesalzgewinnung durch Destillieren derselben mit Schwefelsäure und Braunstein dargestellt. Löslich in Wasser (1 : 30) und Salzsäure (Bromwasser — Bromsalzsäure). Bromwasser wird verwendet in der Bromsilbergelatinemulsion-Fabrikation (Schleierwidriges Mittel) — ehemals wurde es auch in der Daguerrotypie und im Kollodionverfahren benutzt.

Eine verdünnte Lösung von Brom in Wasser wurde von J. Robischek[1]) zur Zerstörung von Farbschleiern bei Negativen empfohlen. Das Negativ bleicht in der Flüssigkeit aus und wird nach dem Auswaschen abermals entwickelt und gewaschen.

Bromwasserstoff HBr, MG. = 80,8 (81) ähnelt in allen Stücken dem Chlorwasserstoff und giebt desgleichen eine der Salzsäure entsprechende Lösung in Wasser, welche aber im Gegensatze zur Salzsäure durch Schwefelsäure zersetzt wird. Die Salze der Bromwasserstoffsäure (Bromide) geben mit Salzsäure behandelt die betreffenden Chloride unter Freiwerden von Bromwasserstoff und erzeugen in der Lösung von Silbersalzen einen weissgelben Niederschlag von Bromsilber, welcher in Ammoniak schwer löslich ist.

Mit Sauerstoff und Wasserstoff bildet das Brom analog dem Chlor Säuren, welche mit jenen des Chlors sehr grosse Aehnlichkeit zeigen.

Jod.

Symb. = J. AG. = 126,54 (126,5).

Findet sich in der Natur mit Metallen verbunden im Seewasser und daraus gelangt es in die Seepflanzen, deren Asche (Kelp, Varec) zur Herstellung des Jods dient. Es bildet graumetallisch glänzende blätterige Krystalle. Spez. Gew. = 4,95 bei 17 °C, schmilzt bei 113,6 °C und siedet über 200 °C, der Dampf ist veilchenblau (verdünnt violett). Der Geruch des Joddampfes erinnert etwas an Chlor. Jod färbt die Haut braun, es ist in Wasser wenig löslich (1 : 2000), diese Lösung färbt Stärkekleister in der Kälte blau. Leicht löslich ist das Jod in Alkohol (Jodtinktur), Aether, Jodkaliumlösung, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff (violett).

Wässerige Jodlösungen verändern sich nicht im Lichte, Jodtinktur wird langsam zersetzt. Jod wird in alkoholischer Lösung zum letzten Reinigen der Glasplatten für das nasse Verfahren angewendet, da es Spuren von Silbersalzen löst; es dient auch als Zusatz zum Oxalatentwickler zur Erzielung klarer Negative und zum Negativkollodion, um es kontrastreicher arbeiten zu machen. Jod, Brom und Chlor fanden in der Daguerrotypie zur Sensibilisirung der Silberplatten Verwendung.

Jodwasserstoff JH, MG. = 127,5. Farbloses Gas leicht in Wasser löslich. Die Lösung raucht an der Luft und ähnelt der Salzsäure in mancher Hinsicht, nur ist sie weit unbeständiger, scheidet am Lichte bereits Jod aus und wird leicht von Salpetersäure zersetzt.

Mit Sauerstoff und Wasserstoff verbindet sich Jod analog dem Chlor und Brom zu sehr unbeständigen Säuren, deren wichtigste die Jodsäure ist, welche ziemlich beständige Salze giebt. Die Verbindung des Jods mit Stickstoff, der Jodstickstoff NJ_3, ist weit weniger zersetzlich als Chlorstickstoff, wird aber ebenfalls durch Einwirkung von Licht rasch zur Zersetzung gebracht.

---

[1]) Photogr. Corresp. 1890, S. 216.

Fluor.

Symb. = Fl. AG. = 19.06 (19).

Vorkommen: an Calcium gebunden als Flussspath, welcher auch den Ausgangspunkt zur Herstellung von Fluorpräparaten bildet, ferner als Natrium-Aluminiumdoppelsalz (Kryolith). Das Fluor wird aus wasserfreiem Fluorwasserstoff durch den galvanischen Strom als schwach grünlichgelbes Gas von sehr aktiven Eigenschaften erhalten; es verbindet sich direkt unter Explosion mit Wasserstoff, auch mit Wasser verbindet es sich zu Fluorwasserstoff, in diesem Falle unter Bildung von Ozon. Viele Körper entzünden sich sofort in dem Gase, insbesondere organische wasserstoffhaltende Verbindungen, denen es den Wasserstoff energisch entzieht.

Fluorwasserstoff FlH, MG. = 20. Entsteht beim Erhitzen von gepulvertem Fluorcalcium (Flussspath) mit Schwefelsäure. Farbloses an feuchter Luft rauchendes Gas von starksauren Eigenschaften. Eingeathmet wirkt es giftig und es ist deshalb Vorsicht beim Gebrauche desselben zu empfehlen. Es löst sich sehr leicht in Wasser. Diese Lösung, die Fluorwasserstoffsäure oder Flusssäure, greift ebenso wie das Gas, Glas, Porzellan, viele Metalle u.s.w. an und muss deshalb in Guttapercha-, Platin- oder Bleigefässen aufbewahrt werden. Fluorwasserstoff dient zum Glasätzen, wobei er sowohl als Gas, als auch in verschiedener Verdünnung in wässeriger Lösung und als Salz benutzt wird; er wurde ferner zum Abziehen der Gelatineschichte von Negativen auf Trockenplatten empfohlen.[1]) Fluor ist das einzige Element, von dem man bis jetzt keine Sauerstoffverbindung kennt.

Chlor, Brom und Jod bilden mit dem Fluor eine Gruppe von Elementen, welche in vieler Beziehung nahe Verwandtschaft verrathen und sich chemisch sehr ähnlich verhalten. Sie werden, da ihre Wasserstoffverbindungen die Rolle von Säuren spielen und mit Metallen Salze zu bilden vermögen, Halogene (Salzbildner) genannt.

Die Halogene und deren Salze zersetzen sich wechselseitig in nachfolgender Weise:

Chlor zersetzt: Metallbromide unter Freiwerden von Brom,
„ „ Metalljodide „ „ „ Jod,
Brom zersetzt: Metalljodide „ „ „ Jod,
„ „ Metallchloride nicht
Jod zersetzt weder Metallchloride noch Bromide.
Chlorwasserstoff zersetzt: Bromkalium rasch unter Freiwerden von Bromwasserstoff,
„ „ Jodkalium rasch unter Freiwerden von Jodwasserstoff,
„ „ Bromsilber und Jodsilber sehr schwierig (erst bei 700° C.).

---

[1]) Photogr. News 1889.

Chlor, Brom und Jod verhalten sich, wenn sie an Alkalien gebunden in wässeriger Lösung vorhanden sind, verschieden gegen Ammoniumpersulfat, das Jod wird in der Kälte ausgeschieden, Brom erst bei 70—80°C, Chlor nicht. Auf dieses Verhalten gründet sich eine Methode zur Trennung dieser Halogene von einander.[1])

Schwefel.

Symb. = S. AG. = 31,98 (32).

Der Schwefel findet sich in der Natur im freien Zustande häufig in der Nähe von Vulkanen und wird in Europa namentlich in Sicilien in grossen Mengen gewonnen (römischer Schwefel). Er findet sich ferner an Metalle gebunden in einer grossen Zahl wichtiger Erze (Kiese, Blenden, Glanze). Im Handel kommt der Schwefel in Form von Stangenschwefel und als feines Pulver (Schwefelblumen) vor. Der erstere wird durch Schmelzen und Giessen des geschmolzenen Schwefels in Holzformen, der letztere dadurch erzeugt, dass man den Schwefel verdampft und den Dampf in Kammern leitet, an deren Wänden sich der Schwefel in Form eines feinen Pulvers (Schwefelblumen) niederschlägt. Der Schwefel ist gelb gefärbt, spröde und schmilzt bei 114,5°C zu einer dünnflüssigen Masse, auf höhere Temperatur erhitzt wird er dickflüssiger, bis er die grösste Zähigkeit bei 250°C erreicht. Darüber hinaus erhitzt wird er dünnflüssiger, siedet bei 448,4°C, wobei er sich in einen braunen Dampf verwandelt. Wenn man Schwefeldampf in Wasser leitet, so erhält man eine weiche und knetbare Masse, welche keinerlei Krystallformen zeigt, während geschmolzener Schwefel beim Abkühlen in Nadeln krystallisiert und aus Lösungen sich abscheidender Schwefel Oktaeder mit rhombischer Basis bildet. Der amorphe Schwefel wird beim Liegen an der Luft krystallinisch und verliert seine Knetbarkeit.

Wird Schwefel an der Luft oder im Sauerstoffe erhitzt, so verbrennt er (im letzteren Falle mit grosser Helligkeit), zu Schwefeldioxyd. Das Licht des im Sauerstoffgase verbrennenden Schwefels ist ausserordentlich reich an blauen, indigblauen, violetten und ultravioletten Strahlen und daher sehr aktinisch. Schwefel ist in Wasser unlöslich. — Der krystallisierte Schwefel löst sich schwer in Alkohol und Aether, leicht in Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl u.s.w., während der amorphe Schwefel, wie er auch durch Zersetzung von Schwefelmetallen mit Säuren als „Schwefelmilch“ erhalten wird, von diesen Lösungmitteln nicht angegriffen wird.

Schwefel, welcher bei 130° geschmolzen wurde und bei dieser Temperatur dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, verändert sich in der Weise, dass er sich an der Oberfläche mit in Schwefelkohlenstoff unlöslichem Schwefel bedeckt. Fester Schwefel wird nicht verändert. Schwefeldämpfe können zum Uebertragen von Kupferstichen auf Kupfer dienen, da der Schwefeldampf nur an den Schwärzen haftet und beim nachherigen Anspressen des Stiches an die betreffende Kupferplatte eine scharfe haltbare Kopie auf dieser hervorbringt (Eder).

[1]) Photogr. Mitth. 1896, S. 48.

Oxyde und Oxysäuren des Schwefels.

Schwefel verbindet sich mit Sauerstoff zu verschiedenen Oxyden, unter denen das Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd die Anhydride der schwefligen und Schwefelsäure darstellen. Ausser diesen Säuren und der Ueberschwefelsäure existieren noch folgende Oxysäuren des Schwefels, deren Oxyde resp. Anhydride man nicht kennt:

Hydroschweflige Säure	$H_2 SO_2$	Trithionsäure	$H_2 S_3 O_6$
Thioschwefelsäure	$H_2 S_2 O_3$	Tetrationsäure	$H_2 S_4 O_6$
Dithionsäure	$H_2 S_2 O_6$	Pentathionsäure	$H_2 S_5 O_6$

Diese Säuren sind im freien Zustande sehr unbeständig, viele ihrer Salze sind dagegen wohl definierte Körper; sowohl diese letzteren als auch die Säuren spielen bei Fixierungsprozessen und bei der Tonung von Kopien in sogenannten Tonfixierbädern eine Rolle.

Schwefeldioxyd SO_2, MG. = 64, auch gemeinhin schweflige Säure genannt, ist ein farbloses erstickend riechendes Gas, welches sich bei der Verbrennung des Schwefels an der Luft oder im Sauerstoffgase bildet. Es kann dargestellt werden durch Erhitzen von Kupferdrehspänen mit Schwefelsäure:

$$2\ H_2 SO_4 + Cu = Cu SO_4 + SO_2 + 2\ H_2 O$$

Das Gas bleicht manche organische Farbstoffe; es ist in Wasser löslich, 1 Thl. Wasser von 10° löst 51,38 Volumtheile des Gases. Die wässerige Lösung enthält schweflige Säure, $H_2 SO_3$; welche sich an der Luft besonders unter Einwirkung der violetten Lichtstrahlen in Schwefelsäure umsetzt. Bei Luftabschluss (im luftleeren Raum) erfolgt eine Spaltung in Schwefel und Schwefelsäure (Chastaing).

Die schweflige Säure wirkt, indem sie vielen Körpern Sauerstoff entzieht, als kräftiges Reduktionsmittel, wobei Schwefelsäure gebildet wird. Einige Salze der schwefligen Säure (Sulfite) finden Verwendung bei Herstellung von Entwicklern. Noch kräftiger reduzierend als schweflige Säure wirkt die „hydroschweflige Säure, $H_2 SO_2$ welche durch Behandeln einer Lösung von schwefliger Säure mit Zink (Zinkstaub oder Zinkpulver) entsteht. Die hydroschweflige Säure kann, da sie ein sehr starkes Reduktionsmittel darstellt, bei Aufarbeitung photographischer Rückstände zur Reduktion der Edelmetalle verwendet werden.

Schwefeltrioxyd (Schwefelsäureanhydrid), SO_3, MG. = 80, krystallisiert in farblosen Prismen, dieselben schmelzen bei 15° und sieden bei 46°C; es zieht mit grosser Begierde Wasser aus der Luft an, mit dem es sich zu Schwefelsäure vereinigt.

$$SO_3 + H_2 O = H_2 SO_4.$$

Die Schwefelsäure $H_2 SO_4$, MG. = 97,82 (98) ist die wichtigste anorganische Säure und wird in der Industrie in grossen Mengen verwendet. Schwefelsäure bildet sich, wenn Schwefeldioxyd, Wasserdampf und Salpetersäure aufeinander einwirken (Bleikammerprozess), ferner wenn man Eisensulfat bei Luftabschluss erhitzt, in welch letzterem Falle eine Lösung von Schwefeltrioxyd in Schwefelsäure erhalten wird, welche im Handel den Namen Nordhäuseröl (von Nordhausen in Deutschland, wo es zuerst hergestellt wurde) Vitriolöl, Oleum, oder rauchende

Schwefelsäure führt, während die mit Hülfe des Bleikammerprozesses gewonnene Schwefelsäure englische Schwefelsäure heisst.

Die englische Schwefelsäure wird im Grossen aus Schwefeldioxyd, welches man entweder durch Verbrennen von Schwefel in geeigneten Oefen oder Rösten von Schwefelkies gewinnt und in die Bleikammern leitet, wo es mit Luft, Wasserdampf und Salpetersäure in Berührung kommt, dargestellt. Man erhält auf diese Weise eine verdünnte Säure (Kammersäure), welche in Bleipfannen (Blei wird von verdünnter Schwefelsäure nur wenig angegriffen) und zuletzt in Platinretorten eingedampft wird, bis sie die Dichte 1,84 = 66° Bé. zeigt. Diese Handelssäure ist noch nicht völlig wasserfrei und gewöhnlich durch einen Gehalt von Blei, Oxyden des Stickstoffs und häufig etwas Arsen (aus den Kiesen) verunreinigt. Zur Herstellung reiner Säure wird Schwefel verwendet; die erhaltene 66°ige Säure wird destilliert und das bei 328° übergehende Destillat für sich aufgefangen. Man erhält eine farblose, schwere, ölige Flüssigkeit von der Dichte 1,854 bei 0°, welche 98,5 % Schwefelsäure enthält und in den Laboratorien verwendet wird. Die Schwefelsäure zieht aus der Luft Wasserdämpfe an und wird deshalb als Trockenmittel benutzt. Mit Wasser zusammengebracht tritt starke Erhitzung ein; man darf deshalb beim Verdünnen von Schwefelsäure niemals das Wasser in die Säure, sondern soll stets die Säure in kleinen Portionen in das Wasser unter Umrühren giessen.

Dichte der Schwefelsäure bei + 15°. (Nach Kolb.)

Grade Baumé	Dichte	100 Gew.-Theile enthalten Procent H_2SO_4	Grade Baumé	Dichte	100 Gew.-Theile enthalten Procent H_2SO_4	Grade Baumé	Dichte	100 Gew.-Theile enthalten Procent H_2SO_4
0	1,000	0,9	23	1,190	25,8	46	1,468	56,9
1	1,007	1,9	24	1,200	27,1	47	1,483	58,3
2	1,014	2,8	25	1,210	28,4	48	1,498	59,6
3	1,022	3,8	26	1,220	29,6	49	1,514	61,0
4	1,029	4,8	27	1,231	31,0	50	1,530	62,5
5	1,036	5,8	28	1,241	32,2	51	1,540	64,0
6	1,044	6,8	29	1,252	33,4	52	1,563	65,5
7	1,052	7,8	30	1,263	34,7	53	1,580	67,0
8	1,060	8,8	31	1,274	36,0	54	1,597	68,6
9	1,067	9,8	32	1,285	37,4	55	1,615	70,0
10	1,075	10,8	33	1,297	38,8	56	1,634	71,6
11	1,083	11,9	34	1,308	40,2	57	1,652	73,2
12	1,091	13,0	35	1,320	41,6	58	1,672	74,7
13	1,100	14,1	36	1,332	43,0	59	1,691	76,4
14	1,108	15,2	37	1,345	44,4	60	1,711	78,1
15	1,116	16,2	38	1,357	45,5	61	1,732	79,0
16	1,125	17,3	39	1,370	46,9	62	1,753	81,7
17	1,134	18,5	40	1,383	48,3	63	1,774	84,1
18	1,142	19,6	41	1,397	49,8	64	1,796	86,5
19	1,152	20,8	42	1,410	51,2	65	1,819	89,7
20	1,162	22,2	43	1,424	52,8	66	1,842	100,0
21	1,171	23,3	44	1,438	54,0			
22	1,180	24,5	45	1,453	55,4			

Konzentrierte Schwefelsäure entzieht organischen Stoffen (Papier, Holz u. dgl.) die Elemente des Wassers und verkohlt sie. Die Schwefelsäure ist eine zweibasische Säure welche mit Metallen, von denen sie zahlreiche auflöst, Salze, „Sulfate" bildet. Mit einwerthigen Metallen sind zwei Reihen von solchen Salzen möglich, je nachdem entweder ein oder auch beide Wasserstoffatome durch das betreffende Metall ersetzt werden. Die ersteren Salze haben saure Eigenschaften und werden Bisulfate genannt. Die Schwefelsäure ist eine starke Säure und scheidet die meisten Säuren aus ihren Salzen, indem sie an deren Stelle tritt, weshalb man dieselbe zur Abscheidung anderer Säuren häufig benutzt z. B.

$$2\,KNO_3 + H_2\,SO_4 = 2\,HNO_3 + K_2\,SO_4$$

Mit Baryumsalzlösungen giebt Schwefelsäure sowohl im freien als auch gebundenen Zustande einen weissen unlöslichen Niederschlag von Baryumsulfat (Nachweis der Schwefelsäure).

In der Photographie wird die Schwefelsäure häufig benutzt; sie wird beispielsweise bei der Herstellung von Pyrogallolentwicklern der Pyrogallollösung zum Zwecke des Neutralisierens des Natriumsulfites zugesetzt. Im Oxalatentwickler hat sie die Aufgabe die Bildung basischer Oxyde in der Eisensulfatlösung zu vermeiden. Sie dient ferner als Zusatz zum Eisenentwickler im nassen Kollodionverfahren, zur Ausscheidung von Bromsilber aus alten verdorbenen Bromsilbergelatineemulsionen, zum Fixieren der Bilder in natürlichen Farben nach Kopp u.s.w.

In Kollodionemulsionen wirkt Schwefelsäurezusatz schleierwidrig. Eder[1]) empfiehlt zur Ausscheidung des Halogensilbers aus verdorbenen Gelatineemulsionen diese mit verdünnter Schwefelsäure zu kochen.

Ueberschwefelsäure $H_2\,S_2\,O_8$, MG. = 194, bildet sich bei Elektrolyse wasserhältiger Schwefelsäure und ist im freien Zustande in wässeriger Lösung ziemlich beständig. Die Salze der Ueberschwefelsäure (Persulfate) sind alle wasserlöslich und zumeist beständig. Das Ammonsalz $(NH_4)_2\,S_2\,O_8$ wird durch Elektrolyse einer gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat erhalten und kann ebenso wie die Säure als Oxydationsmittel verwendet werden. Das von der chem. Fabrik auf Aktien in Berlin hergestellte Zerstörungsmittel für Fixirnatron, welches dieselbe unter dem Namen „Antion" in den Handel bringt, ist Kaliumpersulfat, $K_2\,S_2\,O_8$ und wurde von H. W. Vogel zur Zerstörung von Fixiernatron empfohlen. Das Ammonsalz, welches leichter im Grossen herzustellen und auch löslicher in Wasser ist als das Kalisalz, kann ebenfalls zum gleichen Zwecke verwendet werden.

Thioschwefelsäure (Unterschweflige Säure, dithionige Säure), $H_2\,S_2\,O_3$, MG. = 114. Das Natriumsalz dieser Säure (Natriumhyposulfit, Natriumthiosulfat) entsteht, wenn man eine Lösung von Natriumsulfit mit Schwefel kocht. Dieses Salz wird in der Photographie als Fixiermittel verwendet und ist sehr beständig. Versucht man es dagegen die Thioschwefelsäure aus diesem oder einem anderen ihrer Salze durch Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure zur Lösung desselben auszuscheiden, so trübt sich die klare Flüssigkeit und es entweicht Schwefeldioxyd.

[1]) Handb. d. Photogr. III. S. 331.

Die Thioschwefelsäure zersetzt sich im Momente des Freiwerdens in Wasser, Schwefeldioxyd und Schwefel:

$$H_2S_2O_3 = H_2O + S + SO_2$$

Ist das Salz jedoch im Ueberschusse, so geht die Zersetzung keineswegs so glatt vor sich, sondern es werden dann z. B. bei Verwendung von Salzsäure und Natriumthiosulfat schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Wasser und Natriumsulfat gebildet. Die Thioschwefelsäure spielt bei Fixierungs- und Tonungsprozessen eine sehr bedeutende Rolle (Schwefeltonung).

Die Thioschwefelsäure stellt das erste Glied einer Anzahl von Säuren dar, welche zwei oder mehr Atome Schwefel im Moleküle enthalten (Polythionsäuren): Von diesen Säuren resp. Salzen derselben sind folgende bekannt:

Thioschwefelsäure	$H_2S_2O_3$ —	$SH\,SO_2\,OH$
Dithionsäure	$H_2S_2O_6$ —	$<{SO_2\,OH \atop SO_2\,OH}$
Trithionsäure	$H_2S_3O_6$ —	$S<{SO_2\,OH \atop SO_2\,OH}$
Tetrathionsäure	$H_2S_4O_6$ —	$S_2<{SO_2\,OH \atop SO_2\,OH}$
Pentathionsäure	$H_2S_5O_6$ —	$S_3<{SO_2\,OH \atop SO_2\,OH}$

Die Konstitution dieser Säuren lässt sich durch die Annahme, dass dieselben eine oder zwei einwerthige Gruppen SO_2OH, in welcher eine Affinität nicht gesättigt ist, enthalten, erklären. Wir nennen die Gruppe SO_2OH Sulfogruppe. Diese Sulfogruppe ist auch in organischen Säuren enthalten.

Die Polythionsäuren sind äusserst unbeständige Körper, welche sich beim Freiwerden mehr oder weniger rasch in Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefel zersetzen.

Die Trithionsäure entsteht durch Einwirkung von Jod auf ein Gemenge von Natriumsulfit und Natriumthiosulfat. — Die Tetrathionsäure durch Einwirkung von Jod auf Natriumthiosulfat:

$$2\,Na_2S_2O_3 + 2\,J = 2\,JNa + S_2<{SO_2\,OH \atop SO_2\,OH}$$

Auf diesem Prozesse beruht die Anwendung von Natriumthiosulfat in der Massanalyse zur quantitativen Bestimmung von Jod (Jodometrie) und die von H. W. Vogel in Vorschlag gebrachte Verwendung von Jodstärkekleister zum Aufkleben von Silberkopien, wodurch dem Vergilben derselben durch Spuren von Natriumthiosulfat vorgebeugt werden soll, indem dieses in tetrathionsaures Natron umgewandelt wird.

Verbindungen von Schwefel mit Wasserstoff.

Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) H_2S, MG. = 34. Die Elemente Schwefel und Wasserstoff verbinden sich direkt, wenn Wasserstoff durch kochenden Schwefel geleitet wird. In der Natur findet sich der Schwefelwasserstoff häufig in Wasser gelöst (Schwefel-

quellen); er entsteht auch durch Fäulniss schwefelhaltiger organischer Stoffe z. B. der Eier, deren Geruch diesem Gase zuzuschreiben ist. Man stellt Schwefelwasserstoff durch Zersetzung von Schwefeleisen mit Säuren dar:

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S,$$

er bildet ein farbloses Gas von unangenehmen Geruche, welches sich in Wasser löst (3—4 Thl. in 1 Thl. Wasser). Die Lösung „Schwefelwasserstoffwasser" wird, da sie gewisse Metalle aus ihren Lösungen in Form von Schwefelmetallen (Sulfiden) fällt, in der analytischen Chemie angewendet z. B.:

$$2\,AgNO_3 + H_2S = Ag_2S + 2\,HNO_3$$

Dabei tritt das betreffende Metall im Ausmasse seiner Werthigkeit an Stelle der Wasserstoffatome im Schwefelwasserstoff. Beim Stehen an der Luft und im Lichte zersetzt sich das Schwefelwasserstoffwasser mit Abscheidung von Schwefel.

Schwefelwasserstoff wirkt in vielen Fällen als kräftiges Reduktionsmittel z. B. Eisenoxydsalze werden zu Oxydulsalzen reduziert:

$$\underset{\text{Ferrisulfat}}{Fe_2(SO_4)_3} + H_2S = 2\,\underset{\text{Ferrosulfat}}{FeSO_4} + H_2SO_4 + S.$$

Die Elemente der Chlorgruppe Chlor, Brom, und Jod zersetzen Schwefelwasserstoff unter Bildung der betreffenden Haloidsäuren:

$$H_2S + 2\,Br = 2\,HBr + S$$

Die Eigenschaft des Schwefelwasserstoffes mit Metallen Sulfide zu bilden, macht dieses Gas, welches überall dort, wo organische schwefelhaltige Körper faulen, auftritt, sehr unangenehm für unsere Albuminbilder, welche in Folge Bildung von Schwefelsilber an Orten, wo die Luft feucht und schwefelwasserstoffhältig ist, leicht vergilben. Photographische Trockenplatten und Kopierpapiere sind vor der Einwirkung von Schwefelwasserstoff sorgfältig zu schützen, da dieselben sonst leicht verderben würden.

Wasserstoffsupersulfid. Der Schwefel verbindet sich mit Wasserstoff noch zu einer zweiten Verbindung, welche sehr unbeständig ist und leicht in Schwefelwasserstoff und Schwefel zerfällt. Derselben kommt die Formel H_2S_2 (oder H_2S_5) zu.

Schwefelkohlenstoff CS_2, MG. = 76, entsteht, wenn Schwefeldampf über glühende Kohle geleitet wird. Farblose, fast wasserhelle Flüssigkeit, welche das Licht sehr stark bricht und deshalb zur Füllung von Flüssigkeitsprismen verwendet wird.[1]) Im reinen Zustande riecht der Schwefelkohlenstoff ätherisch, während das gewöhnliche Handelsprodukt nach faulen Rettigen riecht und gelblich gefärbt ist. Der Schwefelkohlenstoff hat bei 0°C eine Dichte von 1,292 und siedet bei 46°. Der Schwefelkohlenstoff ist in Wasser unlöslich, er mischt sich mit Alkohol, Aether und Benzol in jedem Verhältnisse und löst Harze, Kautschuk, Fette, Schwefel, Kampfer, Phosphor und Jod leicht auf. Schwefelkohlenstoff wirkt eingeathmet giftig. Er ist sehr leicht entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme zu Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd. Diese Flamme hat im ultravioletten Theile des Spek-

[1]) Solche Prismen absorbieren die ultravioletten Strahlen des Spektrums.

trums grosse Lichtintensität. Wird Schwefelkohlenstoffdampf mit Stickoxydgas gemischt, so erhält man ein Gasgemenge, welches mit sehr aktinischer blauer Flamme verbrennt. Diese Eigenschaft des Schwefelkohlenstoffes wurde zur Konstruktion von Lampen für photographische Zwecke verwendet (Lampe von Sell, Delachanal und Mermet).[1]) Diese Lampen werden aber heute, wo man mit Magnesiumpulver viel einfacher arbeitet, nicht mehr verwendet. Der Schwefelkohlenstoff ist lichtempfindlich; er färbt sich im Lichte unter Ausscheidung eines braunen Niederschlages von Kohlensulfid (Sidot) oder Kohlensesquisulfid, (Löw), gelb.

Chlor verbindet sich mit Schwefel zu den Verbindungen S_2Cl_2, SCl_2 und SCl_4, von denen die erste, Schwefelmonochlorid (Chlorschwefel) S_2Cl_2 zum Vulkanisieren des Kautschuks benutzt wird.

Selen.

Symb. = Se. AG. = 78,87 (79).

Findet sich in kleinen Mengen in verschiedenen Mineralien (Kiesen). Es ist dem Schwefel in vielen Beziehungen sehr ähnlich und existiert wie Schwefel in verschiedenen allotropen Formen. Das amorphe Selen, welches durch Reduktion von seleniger Säure mittels Schwefeldioxyd erhalten wird, stellt ein rothbraunes Pulver dar, dessen spez. Gew. = 4.8 ist. Es ist in Schwefelkohlenstoff löslich und krystallisiert aus dieser Lösung in rothbraunen Krystallen.

Amorphes Selen geht im fein vertheilten Zustande, dem Sonnenlichte ausgesetzt in krystallisiertes Selen über. Dieses leitet die Elektrizität besser im belichteten als im unbelichteten Zustande, insbesonders gross ist die Lichtempfindlichkeit, wenn Selen auf 200 °C erhitzt und dann rasch abgekühlt wird. (Auf dieser Eigenschaft des Selens beruht das von Bell konstruierte „Photophon").

Ein selten vorkommendes Element, welches bezüglich seines chemischen Verhaltens dem Schwefel und Selen sich sehr nähert, ist das **Tellur.** Symb. = Te. AG. = 126,3.

Sauerstoff und die Gruppe des Schwefels zeigen in mancher Beziehung Aehnlichkeit in der Konstruktion, im Verhalten u.s.w. ihrer Verbindungen (Wasser — Schwefelwasserstoff, Oxyde — Sulfide, Hydroxyde — Hydrosulfide). Sauerstoff tritt immer zweiwerthig, Schwefel, Selen und Tellur treten zwei-, vier- und sechswerthig auf, ($H_2\overset{II}{S}$, $\overset{IV}{S}O_2$, $\overset{VI}{S}O_3$).[2])

[1]) Eders Handb. d. Photogr. I. Thl. 1891. S. 532.

[2]) Man bezeichnet die Werthigkeit durch die über dem Symbole angebrachte betreffende römische Ziffer. $\overset{II}{S}$, $\overset{IV}{S}$, $\overset{VI}{S}$.

Silicium.

Symb. = Si. AG. = 28,3.

Ist eines der am häufigsten vorkommenden Elemente, obwohl es nicht im freien Zustande sondern stets an Sauerstoff gebunden sich findet. Das reine Silicium stellt entweder ein braunes Pulver dar oder bildet stahlgraue metallisch glänzende, sehr harte und spröde Krystalle.

Siliciumdioxyd, Kieselerde, Kieselsäureanhydrid SiO_2, MG. = 60.3 ist die wichtigste Verbindung des Siliciums, welche sich in der Natur vorfindet. Es bildet im krystallisierten reinen Zustande den Bergkrystall. Amethyst, Quarz, Achat, Jaspis, Calcedon, Feuerstein u.s.w. bestehen der Hauptmasse nach ebenfalls aus Siliciumdioxyd.

Der Bergkrystall zeichnet sich durch starkes Lichtbrechungsvermögen und durch seine hohe Durchlässigkeit für die ultravioletten Strahlen aus, welche von weissem Glase selbst in dünnen Schichten schon zum grossen Theile verschluckt werden. Er wird deshalb zur Herstellung von Prismen, Platten und Linsen welche zu spektroskopischen Untersuchungen im Ultraviolett dienen sollen, verwendet. (Quarzspektralapparate).

Die Salze der (Meta-) Kieselsäure H_2SiO_3, MG. = 78.3 und der Kieselsäuren überhaupt als deren Anhydrid das Siliciumdioxyd betrachtet werden kann, heissen Silikate und sind in der Natur sehr häufig. Durch Schmelzen von Kieselerde mit der vierfachen Menge von Soda erhält man eine glasige Masse, welche in Wasser löslich ist (Wasserglas). Dieselbe zersetzt sich beim Behandeln mit Salzsäure unter Ausscheidung von Kieselsäure im gallertartigen Zustande, während ein Theil der Kieselsäure gelöst bleibt. Die Lösung enthält ausser dieser (Ortho) Kieselsäure H_4SiO_4, noch Salzsäure und Chlornatrium. Man kann die Kieselsäurelösung rein erhalten, wenn man sie in ein Gefäss, dessen Boden ein Stück Pergamentpapier bildet, bringt und dasselbe in ein grösseres Gefäss mit Wasser hängt. Die Salzsäure sowie die krystallisierbaren Substanzen, das Chlornatrium, gehen durch die Pergamentscheidewand und es bleibt nach einiger Zeit eine reine Kieselsäurelösung übrig. Man nennt diesen Vorgang Dialyse. Mit Hülfe der Dialyse lassen sich amorphe gallertartige Körper (Colloide) wie Gummi, Leim u.s.w. von krystallisierbaren trennen.

Die Kieselerde bildet den Hauptbestandtheil des unter den Namen Tripel zum Polieren und Reinigen von Glas- und Metallplatten verwendeten feinen Pulvers, welches aus den Kieselpanzern verschiedener Diatomeen besteht, wie selbe auch den Hauptbestandtheil des als Poliermittel benutzten Polierschiefers ausmachen.

Gefällte gallertartige Kieselsäure besitzt im hohen Grade die Eigenschaft Farbstoffe zu binden, wenn man sie mit den Lösungen derselben zusammen bringt. Sie verhält sich diesbezüglich gleich den vegetabilischen in der Textilindustrie verwendeten Pflanzenfasern; Farbstoffe, welche auf diese direkt auffallen, (substantive Farbstoffe), werden auch von der Kieselsäure direkt aufgenommen; adjektive Farbstoffe bedürfen einer vorherigen Behandlung der Kieselsäure mit jenen Beizen, welche die Faser erfordern würde, wenn sie mit diesen Farbstoffen zu färben wäre.

Man benutzt diese Eigenschaft der Kieselsäure zur Herstellung von Druckfarben.

Das Silicium verbindet sich mit vier Atomen Wasserstoff zu Siliciumwasserstoff $Si H_4$, ferner mit Chlor zu Siliciumchlorid $Si Cl_2$ und mit Fluor. Die letztere Verbindung das Siliciumfluorid $Si Fl_4$, MG. = 104,5 entsteht, wenn man Flusssäure auf Siliciumdioxyd oder Silikate einwirken lässt:

$$Si O_2 + 4 H Fl = Si Fl_4 + 2 H_2 O$$

Das Siliciumfluorid ist ein farbloses an der Luft stark rauchendes Gas auf dessen Entstehen bei obigem Prozesse das Aetzen des Glases mit Fluorwasserstoffsäure beruht. Leitet man das Gas in Wasser, so bildet sich Kieselfluorwasserstoffsäure, $H_2 Si Fl_6$, und gallertartige Kieselsäure wird abgeschieden. Die Kieselfluorwasserstoffsäure wird als Reagenz im Laboratorium des Chemikers verwendet.

Bor.

Symb. = B. AG. = 10,9 (11).

Findet sich in der Natur als Borsäure, als Borax (Natriumborat) sowie als Bestandtheil einiger Mineralien. Das aus geschmolzenem Aluminium krystallisierende Bor ist fast so hart als der Diamant (Bordiamanten). Die wichtigste Verbindung des Bors, die Borsäure, wird durch Kondensation der Borsäure führenden Wasserdämpfe und Eindampfen der Lösung krystallisiert erhalten. Die Borsäure, $H_3 B O_3$, MG. = 62, bildet schuppenförmige sich fettig anfühlende Krystalle, welche sich in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem lösen. Die alkoholische Lösung brennt angezündet mit grüner Flamme. Borsäurelösungen bräunen Curcumapapier (Papier, welches mit einer Curcumafarbstofflösung getränkt und dann getrocknet wurde) und röthen Lakmuspapier schwach.

Borsäure verwandelt sich beim Erhitzen erst in Metaborsäure $H B O_2$, dann in Tetraborsäure $H_2 B_4 O_7$ und endlich in eine glasige Masse von Bortrioxyd $B_2 O_3$ indem sie Wasser abgiebt. Die Borsäure wird heute zuweilen als Zusatz zu Tonfixierbädern für Emulsionskopierpapiere verwendet, wo das Zustandekommen gewisser Töne ihre Gegenwart fordert. Als Zusatz zum Eisenentwickler im nassen Kollodionverfahren für Negative und bei Herstellung von positiven Glasbildern wurde sie früher benutzt, da sie denselben einen weichen Ton und gute Modulation verleiht. Die Salze der Borsäure (Borate) werden häufig in der Photographie bei Herstellung von Tonbädern verwendet, einige derselben dienen als Flussmittel in der Keramik, da sie leicht schmelzbar sind und das Schmelzen anderer Körper fördern.

Boratgläser werden neuerer Zeit zur Herstellung von optischen Linsen und Röntgen-Lampen verwendet. Die Verbindungen des Bors mit Wasserstoff $B H_3$, mit Chlor $B Cl_3$ und Fluor $B Fl_3$ haben keine technische Verwendung.

Phosphor.

Symb. = P. AG. = 30.96 (31).

Bildet einen Bestandtheil mancher Mineralien (Apatit), der menschlichen und thierischen Knochen, mancher Pflanzensamen u.s.w. Der Phosphor wird aus den gebrannten Knochen (Calciumphosphat) dargestellt durch Behandeln derselben mit Schwefelsäure, Verdampfen der erhaltenen klaren Lösung von saurem Calciumphosphat zur Syrupdicke, Mischen mit Kohlenpulver und Erhitzen der getrockneten Masse in Thonretorten, wobei der Phosphor überdestilliert und unter Wasser aufgefangen wird. Der Phosphor gelangt in Form von Stangen in den Handel. Er ist wachsgelb, lässt sich schneiden, raucht an der Luft und entzündet sich, weshalb er unter Wasser aufbewahrt werden muss. Sein spezifisches Gewicht ist = 1,83, er schmilzt bei 44 °C und siedet bei 290 °C.

Wird er bei Ausschluss der Luft längere Zeit auf 240 °C erhitzt, so verwandelt er sich in eine rothe Masse, den sogenannten rothen Phosphor oder amorphen Phosphor, welcher sich vom gelben Phosphor in seinen Eigenschaften u.s.w. wesentlich unterscheidet. Derselbe ist nicht giftig und löst sich nicht in Schwefelkohlenstoff wie der gelbe Phosphor; er braucht, da er sich an der Luft erst bei 240 °C entzündet, auch nicht unter Wasser aufbewahrt zu werden. Sein spezifisches Gewicht ist 2,16. Der amorphe Phosphor ist eine Modifikation des gewöhnlichen Phosphors. Man bezeichnet die Erscheinung, dass ein Element in zwei oder mehreren verschiedenen Formen auftritt, als „physikalische Isomerie“.

Der gelbe Phosphor ist leicht entzündlich und verbrennt mit hellem, sehr aktinischem Lichte. Er wird im Sonnenlichte roth. Diese Reaktion tritt nicht allein ein, wenn derselbe unter Wasser aufbewahrt dem Lichte ausgesetzt wird, sondern auch unter Alkohol, Aether, bei Ausschluss der Luft im Vakuum, in Wasserstoff oder Stickstoff, unter fetten und ätherischen Oelen selbst im zerstreuten Lichte. Sie tritt auch ein bei Abwesenheit von Feuchtigkeit und selbst bei Temperaturen von — 14 °C. Der Phosphor wird dabei nur molekular verändert und verwandelt sich in rothen, amorphen Phosphor. Diese Umwandlung von gelbem in rothen Phosphor findet auch statt, wenn eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff dem Lichte ausgesetzt wird. Wirksam sind hierbei die stärker brechbaren Strahlen.

Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff.

Oxyde:	Säuren:
Phosphorsuboxyd P_4O	
	Unterphosphorige Säure H_3PO_2
Phosphortrioxyd P_2O_3	Phosphorige Säure H_3PO_3
Phosphortetroxyd P_2O_4	Unterphosphorsäure $H_4P_2O_6$
Phosphorpentoxyd P_2O_5	Phosphorsäure H_3PO_4

Unterphosphorige Säure H_3PO_2, MG. = 66 ist eine farblose, stark saure Flüssigkeit, welche sich leicht in Phosphorwasserstoff und Phos-

phorsäure zersetzt: $2 H_3PO_2 = PH_3 + H_3PO_4$. Sie ist ebenso wie ihre Salze, die Hypophosphite, ein starkes Reduktionsmittel, welches selbst Schwefelsäure zu Sehwefeldioxyd und zu Schwefel reduziert und aus vielen Metallsalzlösungen die Metalle abscheidet. Eine in der Wärme gemischte Lösung von Eisenvitriol mit Natriumhypophosphit entwickelt das latente Bild auf Bromsilbergelatine-Trockenplatten Carey Lea.[1])

Phosphorige Säure H_3PO_3, MG. = 82, entsteht bei der langsamen Oxydation von Phosphor an der Luft bei Gegenwart von Wasser. Farblose Krystallmasse, welche sehr hygroskopisch ist und sich beim Erhitzen in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure zersetzt, während sie an der Luft Sauerstoff aufnimmt und in Phosphorsäure übergeht. Sie ist ein starkes Reduktionsmittel. Die Salze „Phosphite" sind beständiger und wurden als Zusätze zum Negativ-Kollodion (Beschleuniger) empfohlen. (Sahler).

Phosphorpentoxyd, P_2O_5, MG. = 142. Phosphorsäuren. Beim Verbrennen von Phosphor in Sauerstoff oder an der Luft bildet sich ein weisser Rauch, der, wenn der Versuch unter einer Glasglocke angestellt wird, sich als zartes weisses Pulver zu Boden schlägt. Dieses Pulver, das Phosphorpentoxyd P_2O_5, ist ausserordentlich hygroskopisch; es zerfliesst an der Luft sehr rasch, indem es sich mit der Feuchtigkeit derselben zu Ortho-Phosphorsäure H_3PO_4, MG. = 98 vereinigt. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn amorpher Phosphor mit Salpetersäure erhitzt wird. Die Phosphorsäure bildet farblose hygroskopische Krystalle, sie kommt gewöhnlich gelöst als „syrupdicke Phosphorsäure" oder als Lösung vom spez. Gew. 1,126 in den Handel, auf diese letztere Phosphorsäurelösung beziehen sich die photographischen Vorschriften.[2])

Die Phosphorsäure ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, die Lösungen reagieren und schmecken stark sauer. Dieselben finden Verwendung zur Herstellung von Platintonbädern. Zusätze von Phosphorsäure zu Albuminlösungen machen diese dünnflüssiger. Die Anwesenheit von Phosphorsäure im Pyrogallolentwickler beeinflusst die Farbe des Bildes (schönes Braun). Im Anilindruck dient Phosphorsäure als Zusatz zur Präparation. Wegen ihrer schwachen und gleichmässig ätzenden Wirkung wird die Phosphorsäure als Aetzmittel in der Photolithographie verwendet.

Wird syrupdicke Phosphorsäure erhitzt, so giebt sie Wasser ab und verwandelt sich in Pyrophosphorsäure, $H_4P_2O_7$, MG. = 178. Verdampft man eine Lösung von Phosphorsäure und glüht den Rückstand, so bleibt eine glasartige Masse zurück: Metaphosphorsäure (Glasige Phosphorsäure) HPO_3, MG. = 80.

Die normale Phosphorsäure ist eine dreibasische Säure, bildet also drei Reihen Salze (Phosphate), je nachdem ein, zwei oder drei Wasserstoffatome durch ein Metall ersetzt werden z. B.:

---

[1]) Eders Handb. d. Photogr. III. Bd. (1890) S. 134.
[2]) Eine Phosphorsäurelösung vom spez. Gew. 1,12 enthält 20% H_3PO_4. (Offizinelle Phosphorsäure).

primäres (zweifachsaures) Natriumphosphat NaH_2PO_4
sekundäres (einfachsaures) „ „ Na_2HPO_4
tertiäres (neutrales) „ „ Na_3PO_4;

man kann aber auch die drei Wasserstoffatome durch verschiedene Metalle ersetzen z. B.: $HNa(NH_4)PO_4 + 4H_2O$ (Phosphorsalz).

Die Pyrophosphorsäure ist vierbasisch:

$$O<\begin{matrix}PO(OH)_2\\PO(OH)_2\end{matrix}$$

und giebt, obschon sie selbst nicht sehr beständig ist, doch beständige Salze. Die Metaphosphorsäure ist eine einbasische Säure, deren Salze sehr beständig sind. Aus den Silbersalzen der drei Säuren lassen sich diese durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung abscheiden. Die Salze der normalen Phosphorsäure finden Anwendung in der Photographie (Tonungsprozesse).

Phosphor und Wasserstoff.

Der Phosphorwasserstoff (Phosphin) PH_3, MG. = 34 bildet sich, wenn Phosphor mit Kalilauge erhitzt wird. Das entweichende, unangenehm riechende Gas entzündet sich, wenn es mit Luft in Berührung kommt. Diese Entzündlichkeit des Phosphorwasserstoffgases rührt von einem geringen Gehalt desselben an flüssigem Phosphorwasserstoff, P_2H_4 her. Diese Verbindung stellt in reinem Zustande eine farblose an der Luft sich selbst entzündende Flüssigkeit dar, welche vom Lichte verändert wird, indem sie in festen Phosphorwasserstoff P_4H_2 und in gasförmigen PH_3 zerfällt. Dies ist auch die Ursache, weshalb das beim Erhitzen von Phosphor mit Kalilauge entstehende Gas im Lichte die Eigenschaft, wenn es mit Luft in Berührung kommt sich zu entzünden, verliert. Der aus dem flüssigen Phosphorwasserstoff entstehende feste Phosphorwasserstoff entzündet sich erst bei 160° C. Thénard.

Phosphor verbindet sich mit den Elementen der Chlorgruppe mit Ausnahme des Fluors, wenn dieselben damit in geeigneter Weise in Berührung gebracht werden. Man erhält auf diese Weise das Phophortrichlorid PCl_3, Bromid PBr_3 und Jodid PJ_3; bei Ueberschuss vom Chlor, resp. Brom oder Jod entstehen die entsprechenden Pentahalogenverbindungen: PCl_5, PBr_5 und PJ_5. Diese Körper zersetzen sich mit Wasser zusammengebracht mehr oder weniger leicht, indem die entsprechende Wasserstoffverbindung des Halogens entsteht und „Phosphorige Säure“ gebildet wird. Beim Erhitzen von PCl_5 mit P_2O_5 entsteht Phosphoroxychlorid $POCl_3$. Die Phosphorfluorverbindungen PFl_3 und PFl_5 werden mittels Doppelzersetzung gewonnen. Auch mit Schwefel vereinigt sich der Phosphor direkt und bildet u. A. die Verbindungen: P_4S_3, P_2S_4 und P_2S_5 (Sesqui-, Di- und Pentasulfid).

Arsen.

Symb. = As. AG. = 74,9 (75).

Kommt in der Natur sowohl frei (Scherbkobalt) als an Metalle gebunden vor. Es zeigt in seinen Reaktionen ein dem Phosphor sehr

ähnliches Verhalten, während es physikalisch bezüglich Glanz, Dichte u.s.w. den Metallen näher zu stehen scheint. Das reine Arsen bildet hellgraue metallischglänzende Krystalle, welche bei dunkler Rothgluth sich verflüchtigen, ohne zu schmelzen. Bei Gegenwart von Luft verbrennen dieselben unter Bildung eines weissen knoblauchartig riechenden Rauches zu Arsentrioxyd. Dieser Körper kommt als weisses Pulver (Hüttenrauch, Gilftmehl) oder in zum Theil opaken zum Theil glasigen Stücken (weisser Arsenik, glasiger Arsenik) in den Handel, löst sich schwer in Wasser, leichter in Säuren.

Das Arsentrioxyd $As_2 O_3$, MG. = 198, ist das Anhydrid der hypothetischen Arsenigen Säure ($H_3 As O_3$), welche nur gebunden an Metalle in ihren Salzen (Arsenite) bekannt ist. Die Alkaliarsenite sind kräftige Reduktionsmittel, und gehen deshalb leicht in arsensaure Salze (Arsenate) über. Aus den Lösungen dieser letzteren Salze lässt sich die Arsensäure $H_3 As O_4$, MG. = 142 leicht durch stärkere Säuren abscheiden und kann in Form von Krystallen erhalten werden. Die arsenige Säure und die Arsensäure sind sehr giftige Körper. Eine Lösung von Arsentrioxyd wurde als Zusatz zum Eisenentwickler statt Essigsäure empfohlen.

Mit Wasserstoff verbindet sich das Arsen zu Arsenwasserstoff, $As H_3$, welcher Körper durch Einwirkung von Wasserstoff im status nascendi auf Arsentrioxyd oder Arsen erhalten wird. Farbloses, nach Knoblauch riechendes, äusserst giftiges Gas, welches bei Rothgluth in Arsen und Wasserstoff zerfällt (Bildung eines Arsenspiegels in erhitzten Glasröhren, durch welche Arsenwasserstoff geleitet wird).

Mit Chlor, Brom und Jod bildet das Arsen direkt Verbindungen von der Formel $As (Cl, Br \text{ oder } J)_3$. Arsentrifluorid $As Fl_3$ wird durch Erhitzen von Arsentrioxyd mit Schwefelsäure und Flussspath erhalten.

Mit Schwefel existiren zwei Verbindungen, welche in der Natur als Mineralien: Auripigment und Realgar vorkommen. Das erstere entspricht dem Arsentrisulfide $As_2 S_3$, das letztere dem Arsensulfide $As_2 S_2$ und besteht aus dunkelrothen Krystallen.

Das natürlich vorkommende Arsentrisulfid wird gemahlen als Operment für die Zwecke der Farbenfabrikation verwendet, aber auch künstlich hergestelltes Operment dient als gelbe Farbe.

Was das Verhalten des Arsen und seiner Verbindungen gegen Licht anbelangt, so erleidet metallisches Arsen in verdünnter Kalilauge im Dunkeln bei Luftzutritt eine Oxydation = 1,00, im violetten Lichte = 0,93 bis 1,00 im rothen = 1,04 bis 1,20, im grünen = 1,00. Auch arsenige Säure oxydirt im rothen Lichte rascher und im violetten langsamer als bei Lichtabschluss (Chastaing).

Die Metalle.

Physikalisches und chemisches Verhalten.

Man bezeichnet die Metalle auch als basenbildende Elemente, das sind solche, welche den basischen Sauerstoff der Säuren zu ersetzen vermögen obwohl die Trennung der Elemente in säurebildende und basenbildende ebenso wenig eine vollkommen scharfe ist, als jene in Nichtmetalle und Metalle. Mit Ausnahme des Quecksilbers sind alle Metalle feste Körper, welche einen eigenthümlichen Glanz besitzen, die Wärme und Elektrizität besser leiten als die Nichtmetalle und in ihren Eigenschaften weit mehr Uebereinstimmung unter einander zeigen, als dies bei den Nichtmetallen der Fall ist.

Die Metalle sind nur in sehr dünnen Schichten für das Licht durchlässig, während sie sonst undurchsichtig sind. Metallglanz zeigen sie nur in kompakten Massen, während sie denselben, wenn sie als pulverige Niederschläge aus Lösungen ausgeschieden werden, nicht besitzen und auch ihre Farbe in diesem Falle eine wesentlich andere ist (Silberbilder sind grau bis schwarz, desgl. Platindrucke). Das spezifische Gewicht ist sehr verschieden. Die leichtesten Metalle haben ein solches kleiner als 1,00 während die schwersten z. B. Iridium und Osmium ein spezifisches Gewicht über 22,00 aufweisen. Man nennt die Metalle bis zum spezifischen Gewichte 5,00 leichte, jene mit einer Dichte über 5,00 schwere Metalle.

Beim Erhitzen gehen die Metalle in den flüssigen Zustand über. Der Schmelzpunkt derselben ist sehr stark differirend, so schmilzt z. B. Natrium bei 95,6°C während Iridium erst bei über 2000°C flüssig wird. Alle, selbst die schwerst schmelzbaren Metalle können im Flammenbogen des elektrischen Bogenlichtes oder durch den überschlagenden Funken eines kräftigen Induktoriums zur Verflüchtigung gebracht werden. Die meisten sind dehnbar und lassen sich zu dünnen Platten hämmern oder zu Draht ziehen. Manche zeigen ein ausserordentlich gleichmässiges Gefüge und grosse Zähigkeit wie z. B. Kupfer, Messing, Stahl u.s.w. und eignen sich deshalb vorzüglich zur Herstellung von Druckplatten.

Nur wenige Metalle finden sich in der Natur im freien Zustande und gerade diese, (die edlen Metalle) sind es, welche in verhältnissmässig geringer Menge auftreten und für die Zwecke der Photographie von hohem Werthe sind, wie z. B. das Silber, Gold, Platin u. A.;

die Edelmetalle werden gewöhnlich durch Waschprozesse, bei denen von den verschieden hohen spezifischen Gewichten derselben und jenen der sie führenden Gesteine zur Trennung Gebrauch gemacht wird, oder durch Ausziehen mit Lösungsmitteln (Quecksilber) gewonnen. Die meisten Metalle finden sich nicht im gediegenen Zustande sondern als Verbindungen (Oxyde, Carbonate, Sulfide ....) und man nennt jene Verbindungen, aus denen die Metalle hüttenmännisch hergestellt werden, Erze.

Die Metalle vereinigen sich, wenn sie im geschmolzenen Zustande mit einander in Berührung kommen, unter Umständen zu sogenannten „Legierungen", welche die physikalisch charakteristischen Eigenschaften der Metalle zeigen. Wenn die Metalle, welche legiert werden sollen, im Verhältniss ihrer Atomgewichte zur Anwendung gelangen, erhält man häufig krystallische Massen. Die Legierungen vieler Metalle sind für die Technik sehr werthvoll, wie z. B. Bronce, Messing, Packfong, Argentan u. A., indem diese Legierungen die technisch werthvollen physikalischen Eigenschaften mehrerer Metalle in sich vereinigen. So ist beispielsweise das Zink ein Metall, das in der Drucktechnik zur Herstellung von Clicheés Verwendung findet. Man ersetzte dieses Metall in Amerika durch das härtere Kupfer, welches in Folge seiner Widerstandsfähigkeit weit mehr Abdrücke zu machen gestattet. Neuester Zeit wählt man häufig eine Legierung der beiden Metalle, das Messing, für diesen Zweck, da dasselbe bei grösserer Härte als das Kupfer dessen Zähigkeit, sowie eine gute Aetzfähigkeit besitzt und billiger ist. Das Lettern-material ist eine Legierung von Blei und Antimon, ersteres Metall wäre zu weich und letzteres zu brüchig und spröde zur Herstellung von Lettern, während die Legierung aus beiden alle Eigenschaften besitzt, welche sie zur Herstellung von Drucklettern in vorzüglicher Weise befähigt.

Eine Eigenthümlichkeit der Legierungen ist es, dass dieselben häufig einen niedrigeren Schmelzpunkt aufweisen, als es derjenige des am leichtesten schmelzbaren Metalles ist, welches zur Herstellung der betreffenden Legierung verwendet wurde. Eine Legierung aus 15 Thl. Wismuth, 4 Thl. Zinn und 3 Thl. Cadmium schmilzt bei 65 °C. Der Schmelzpunkt des Zinns liegt aber bei 235 °C, derjenige der beiden andern Metalle höher. Von dieser Eigenschaft der Legierungen macht man in der Technik vielfach Gebrauch z. B. bedient man sich in der Stereotypie (zum Abgiessen der Druckformen) einer Legierung von Blei, Antimon und Zink, welche bei ziemlicher Härte nnd Widerstandsfähigkeit einen verhältnissmässig niederen Schmelzpunkt zeigt.

Sauerstoff wirkt sehr verschieden energisch auf die Metalle ein. Manche vereinigen sich damit schon bei gewöhnlicher Temperatur, andere erst bei sehr hohen Temperaturen, wieder andere gar nicht direkt.

Man nennt die Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff Metalloxyde und kann dieselben in drei Klassen eintheilen:

1. Basische Oxyde. Man kann sich dieselben als Wasser denken, in welchem der Wasserstoff durch ein Metall ersezt wurde. z. B.:

H_2O	K_2O,	Na_2O
Wasser	Kaliumoxyd	Natriumoxyd

Enthält die Sauerstoffverbindung ausser dem Metalle noch Wasserstoff, so nennt man solche Körper Hydroxyde.

H_2O (Wasser), $NaHO$, (Natriumhydroxyd), KHO (Kaliumhydroxyd)

ein mehrwerthiges Element ersetzt natürlich mehrere Wasserstoffatome und das Hydroxyd leitet sich von zwei und mehr Atomen Wasser ab, je nach der Werthigkeit des betreffenden Elementes. z. B. $\overset{II}{Ca}(OH)_2$, $\overset{III}{Al_2}(OH)_6$.

Viele basische Oxyde verbinden sich direkt mit Wasser zu Hydroxyden:

$$\underset{\text{Calciumoxyd}}{CaO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Calciumhydroxyd}}{Ca(OH)_2}$$

Einige von diesen sind gegen Hitze ziemlich beständig, andere geben das Wasser schon bei Temperaturen unter 100°C ab. wie das Kupferoxydhydrat $Cu(OH)_2$. Die wichtigste Eigenschaft der basischen Oxyde und Hydroxyde ist die, mit Säuren unter Wasserbildung Salze zu geben, indem der Wasserstoff der Säure durch ein Metall ersetzt wird (S. Seite 12).

2. Superoxyde oder Peroxyde. Dieselben enthalten mehr Sauerstoff als die basischen Oxyde, entsprechen also, wenn wir den obigen Vergleich festhalten wollen, dem Wasserstoffsuperoxyd, in welchem der Wasserstoff durch das betreffende Metall ersetzt wurde z. B.:

$$\underset{\text{Wasserstoffsuperoxyd}}{H_2O_2} \; \ldots\ldots \; \underset{\text{Bariumsuperoxyd}}{BaO_2}$$

3. Säurebildende Oxyde — Metallsäuren. Manche Metalle bilden gleich den Nichtmetallen mit Sauerstoff und Wasserstoff Säuren: Einige dieser Säuren geben Wasser ab und bilden Oxyde, welche gewissermassen die Anhydride dieser Säuren darstellen. Manche Metallsäuren sind im fieien Zustande beständig, andere dagegen kennt man nur als Salze, da sie beim Freiwerden sofort in Wasser und das betreffende Oxyd zerlegt werden.

Elektrolyse.

Wenn eine chemische Verbindung, welche die Elektrizität leitet, im geschmolzenen oder gelösten Zustande in den elektrischen Stromkreis eingeschaltet wird, tritt eine Zerlegung derselben in ihre Bestandtheile ein, indem der elektropositive zum negativen (—)Pole, zur Kathode, und der elektronegative zum positiven (+)Pole, zur Anode, wandert. Man nennt die bei der Elektrolyse auftretenden Bestandtheile (Theilmoleküle) des Elektrolyten (d. h. des der Elektrolyse unterworfenen Körpers) Ionen (Anion und Kathion).

Die Salze der Metalle werden bei der Elektrolyse in Metall und das betreffende Halogen oder den Säurerest zerlegt z. B.:

$$NaCl = \overset{-}{Na} + \overset{+}{Cl}$$
$$CuSO_4 = Cu + SO_4$$

Der Säurerest SO_4 zersetzt sich in Anhydrid und Sauerstoff, das erstere verbindet sich mit Wasser zu Säure.

$$SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O$$

Die entstehende Schwefelsäure vereinigt sich an der Anode, wenn diese aus demselben Metalle, wie das aus der Lösung ausgeschiedene, also

in unserem Falle aus Kupfer besteht, wieder zu Kupfersulfat, welches von Neuem als Elektrolyt dient u.s.w. Der Gehalt der Lösung an dem betreffenden Elektrolyten kann auf diese Weise durch geeignete Wahl der Anode stets konstant erhalten werden. (Anwendung in der Galvanostegie).

Kalihydrat wird in Kalium und den Rest OH zerlegt, dabei tritt als sekundäre Reaktion die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd auf: $2\,OH = H_2\,O_2$, welches sich in Sauerstoff und Wasser spaltet.

Die Zerlegung der Metallsalze durch den elektrischen Strom findet Anwendung zur Gewinnung der Metalle aus ihren Erzen, zum Ueberziehen von Metallgegenständen mit dünneren oder dickeren Schichten anderer Metalle (Galvanostegie), sowie zum Abformen von Metallgegenständen oder leitend gemachten Gegenständen aus anderem Materiale (Galvanoplastik).

Die Galvanostegie wird in den Reproduktionstechniken benutzt, um Metalldruckplatten mit sehr dünnen harten Schichten anderer Metalle, welche widerstandsfähiger gegen die Abnutzung beim Druck, sowie gegen Oxydation sind als jenes Metall, aus dem die Druckplatte selbst hergestellt wurde, zu überziehen, während die Galvanoplastik zur direkten Erzeugung von Druckplatten Verwendung findet.

I. Anwendung der Galvanostegie in der Reproduktionstechnik und im Buchdruck.

Verstählen von Druckplatten, wird meist bei Tiefdruckplatten (Kupferstich, Radierung, Heliogravure) angewendet und hat den Zweck diese Platten vor zu rascher Abnutzung zu bewahren. Man reinigt zu diesem Zwecke die zu verstählende Platte durch Abbürsten mit 5%iger Kalilauge und Auskochen mit Pottaschenlösung, spült dann mit Wasser ab, taucht sie in verdünnte Schwefelsäure und spült abermals ab, worauf sie in dem Verstählungsbad, dessen Anode und Kathode aus Eisenplatten bestehen, an der letzteren mittels geeigneter Vorrichtungen leitend befestigt wird. (Volkmer).

Das Verstählungsbad selbst besteht aus einer 10%igen Salmiaklösung, welche vor der eigentlichen Verwendung durch den elektrischen Strom zum Theil zersetzt wurde, wobei der Eisenanode Metall entzogen wird, welches sich mit dem freiwerdenden Chlor zu Eisenchlorür vereinigt, das im Bade verbleibt, oder man verwendet als Bad eine klare Lösung von 600 g Salmiak, 300 g Eisenammoniakalaun in 10 Litern Wasser, in welcher Flüssigkeit die Verstählung sehr rasch vor sich geht.

Vernickeln der Druckplatten wird häufig bei Zinkclichées für die Zwecke des Buchdruckes angewendet, da durch dasselbe die Widerstandsfähigkeit bedeutend gehoben wird.

Bei kupfernen Druckplatten wird das Vernickeln dann nöthig, wenn, wie dies beim Farbendruck der Fall sein kann, Druckfarben verwendet werden sollen, welche das Kupfer und auch das Eisen angreifen würden, während Nickel nicht oder nur wenig angegriffen wird. Als Bad verwendet man eine Lösung von Nickelsulfat in Wasser, welche Salmiak enthält. (50 $NiSO_4$, 10—15 $NH_4\,Cl$ und 450 Thl. $H_2\,O$), — auch citronensaures Nickeloxydul soll sich sehr gut bewähren. Als Anoden dienen Nickelplatten von entsprechender Grösse und sollen dieselben je zur Hälfte aus gewalztem und gegossenem Reinnickel bestehen.

Vermessingen wird bei Stereotypien in Anwendung gebracht; diese werden dadurch weit widerstandsfähiger und gestatten dem Druck weit grössere Auflagen mit einem und demselben Gusse.

Man verwendet zum Ueberziehen der Stereotypplatten mit Messing ein Bad aus Ammoniumcarbonat (100), Cyankalium (100), Wasser (800) und benutzt zuerst eine Kupferplatte als Anode, welche, nachdem der Strom einige Zeit gewirkt hat und sich an der Kathode Kupfer abzuscheiden beginnt, durch eine Zinkplatte ersetzt wird, die

im Bade verbleibt, bis sich an der Kathode Messing abscheidet. Dann wird als Anode eine Messingplatte eingehängt und an der Kathode das Stereotyp befestigt, worauf man den Strom wiederum einwirken lässt.

Das Verkupfern wird häufig für Zinkclichées angewendet und zwar für Tiefätzungen auf Zink. Nach Volkmer geschieht es am besten durch Elektrolyse von Kupfercyanür, welches durch Einwirkung von Cyankalium auf Kupfervitriol in wässeriger Lösung erhalten wird: $CuSO_4 + 2\,KCN = CuCN + K_2SO_4 + CN$. Durch Zufügen von Natriumsulfit und Ammoniak zur Lösung wird das Cyan in Blausäure übergeführt, welche mit dem Ammoniak Cyanammonium giebt:

$$2\,CN + Na_2SO_3 + H_2O = 2\,HCN + Na_2SO_4$$
$$2\,HCN + NH_3 = 2\,NH_4CN.$$

Volkmer schreibt vor: A) Kupfervitriol 140 Thl., Wasser 840 Thl., dann Cyankalium 190—200 Thl., B) Wasser 1000 Thl., etwas Natriumsulfit und Ammoniak; beide Lösungen werden vermischt als Bad verwendet.

II. Anwendung der Galvanoplastik zur Herstellung von Druckplatten.

Man benutzt die Galvanoplastik sowohl zur direkten Herstellung von Druckplatten als auch zum Abformen von bereits vorhandenen Originaldruckplatten (Anfertigung von Galvanos nach Holzschnitten, von Depotplatten für Tiefdruck, u.A.)

Die direkte Herstellung von Druckplatten mittels der Galvanoplastik wird sowohl zur Erzeugung von Tiefdruckplatten als auch Hochdruckplatten (für die Buchdruckpresse) benutzt. Ob man nun mit photomechanischen Mitteln arbeitet oder die Zeichnung durch den Künstler selbst gemacht wird, das Prinzip bleibt dasselbe: man erzeugt eine mit vertiefter Zeichnung versehene Form, welche mit Hülfe von Kupfer- oder Silberbädern galvanoplastisch abgeformt wird. Das „Galvano" dient als Druckplatte. Bei der Photogalvanographie wird die Form durch das Relief eines Pigmentbildes, das man auf eine versilberte Kupferplatte überträgt, gebildet, dieses wird mit Graphit leitend gemacht und aus einem Kupferbade Kupfer metallisch darauf niedergeschlagen, wodurch eine Platte erhalten wird, welche zum Drucke benutzt werden kann. Man erzielt mit diesem Verfahren Tiefdruckplatten, während man mit der Photogalvanotypie durch Abformen eines Gelatinereliefs Hochdruckplatten für die Zwecke des Buchdruckes gewinnt.

Bei den Galvanographie, Stilographie und Glyphographie genannten Verfahren wird das Relief, welches abgeformt werden soll, von der Hand des Künstlers hergestellt, beim Naturselbstdruk werden Pflanzentheile in Bleiplatten gepresst und diese Platten als Form zur Herstellung der Druckplatten auf galvanoplastischem Wege benutzt.

Zur direkten Herstellung von Druckplatten mittels des elektrischen Stromes kann man auch jene Vorgänge benutzen, welche beim Passieren desselben durch eine Kupfersulfatlösung an der Anode sich abspielen: $CuSO_4 = Cu + SO_4$. Hat man nun als Anode eine Kupferplatte, welche mit einer den Grund deckenden Zeichnung versehen ist, so wird dieselbe an jenen Stellen, wo das Kupfer frei liegt, unter Bildung von Kupfersulfat geätzt werden:

$$SO_4 + Cu = CuSO_4$$

und man erhält eine Druckplatte (Galvanokaustik).

Hat man eine Originaldruckplatte, von welcher mehr Drucke gewonnen werden sollen, als dieselbe aller Wahrscheinlichkeit nach aushält, so fertigt man sich eine Depotplatte durch galvanische Abformung derselben an. Holzschnitte werden in Guttapercha abgeformt und von dieser, vorerst durch Graphitieren leitend gemachten Form, ein „Galvano" hergestellt; dasselbe gilt für andere Typen, auch für Schriftsatz (Elektrotypie).

Die Metalle lassen sich in mehrere Gruppen eintheilen, deren einzelne Glieder unter sich bezüglich ihres chemischen Verhaltens sowie auch ihrer physikalischen Eigenschaften einander nahe stehen und eine gewisse Uebereinstimmung zeigen.

1. Alkalimetalle: Kalium, Natrium, Caesium, Rubidium, Lithium. Diese Elemente sind einwerthig, sie sind sämmtlich spezifisch sehr leicht, bei

gewöhnlicher Temperatur weich, verflüchtigen sich bei stärkerem Erhitzen, vermögen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu zersetzen und bilden damit Hydroxyde, welche alkalisch reagieren, starke Basen sind und meist wasserlösliche Salze geben.

2. Erdalkalimetalle: Calcium, Strontium, Barium. Zweiwerthige Elemente, welche sich an der Luft rasch oxydieren, Wasser zersetzen und damit stark basische Hydroxyde bilden, welche sich in Wasser schwerer als die Hydroxyde der Gruppe 1 lösen.

Die Salze sind nur zum Theil wasserlöslich, die Carbonate, Sulfate und Phosphate sind unlöslich oder sehr schwer löslich. Die Oxyde sind weder durch Kohlenstoff noch durch Wasserstoff bei hoher Temperatur reduzierbar.

3. Zinkgruppe: Beryllium, Magnesium, Zink, Cadmium sind zweiwerthige Elemente, bei hohen Temperaturen flüchtig und an der Luft verbrennend; sie zersetzen das Wasser erst bei hoher Temperatur und bilden nur ein Oxyd und ein Sulfid, welche beide in Wasser nicht löslich sind. Von Salzen lösen sich die Sulfate in Wasser; die Phosphate und Carbonate sind unlöslich.

4. Bleigruppe: Blei und Thallium sind schwere Metalle; dieselben bilden basische Oxyde, welche alkalisch reagieren, ihre Sulfide sind in Wasser unlöslich.

5. Gruppe des Kupfers: Kupfer, Silber, Quecksilber sind zweiwerthige Elemente, welche das Wasser selbst bei höherer Temperatur nicht zersetzen, von Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure werden sie gelöst. Die Nitrate sind leicht löslich, die Sulfate sind schwerer löslich.

6. Gruppe des Cers: Skandium, Yttrium, Cer, Lanthan, Didym, Samarium, Terbium, Erbium, Ytterbium zersetzen bei Siedehitze Wasser und bilden in Wasser unlösliche basische Sesquioxyde. Diese Elemente sind durchweg selten vorkommende.

7. Gruppe des Aluminiums: Aluminium, Jndium, Gallium zersetzen das Wasser bei höherer Temperatur und bilden basische in Wasser unlösliche Sesquioxyde.

8. Gruppe des Eisens: Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel zerlegen das Wasser ebenfalls erst bei höherer Temperatur und bilden mehrere Oxyde und Sulfide. Die Monoxyde sind kräftige Basen, die Sesquioxyde verhalten sich wie Peroxyde oder sind schwache Basen.

9. Gruppe des Chroms: Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran. Diese Elemente bilden Trioxyde, welche Säureanhydride sind und charakteristische Salze geben. Die niederen Oxyde ähneln den basischen Oxyden der Gruppe des Eisens.

10. Zinngruppe: Zinn, Titan, Germanium, Zirkonium, Thorium, sind vierwerthige Elemente, welche sich dem Silicium anschliessen und flüchtige Tetrachloride bilden. Die Dioxyde sind schwache Säureanhydride.

11. Antimongruppe: Antimon, Wismuth, Vanadin, Tantal, Niob. Diese Metalle bilden analog dem Phosphor und Arsen Pentoxyde, welche Säureanhydride sind, und stellen mit diesen Elementen eine natürliche Gruppe dar.

12. Goldgruppe: Gold, Platin, Rhodium, Ruthenium, Palladium, Iridium, Osmium. Man bezeichnet diese Metalle als Platinmetalle; ihre Oxyde zerfallen beim Erhitzen in Metall und Sauerstoff, Gold ist dreiwerthig, Platin vierwerthig.

Gruppe der Alkalimetalle.

Kalium.

Symb. = K. AG. = 39,09 (39).

Das Kalium ist ein weiches Metall von silberweisser Farbe, welche an der Luft sehr rasch verschwindet. Es muss ebenso wie die übrigen Metalle dieser Gruppe unter Steinöl aufbewahrt werden.

Mit Wasser verbindet es sich zu Kaliumhydroxyd:

$$2\,K + H_2O = 2\,KOH + H_2$$

Der freiwerdende Wasserstoff entzündet sich und brennt mit violetter Flamme (charakteristische Flammenfärbung der Verbindungen des Kaliums).

Kaliumhydroxyd (Aetzkali, Kali causticum, kaustisches Kali) KOH, MG. = 56 wird durch Doppelumsetzung der Lösung von Kaliumcarbonat (Pottasche) in Wasser und Calciumhydroxyd (Aetzkalk) hergestellt: $K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2\,KOH$. Man erhält eine farblose ätzende Flüssigkeit (Kalilauge), welche beim Eindampfen zur Trockene und Schmelzen des Rückstandes Kaliumhydroxyd als weisse spröde Masse zurücklässt, welche im Handel häufig in Stangenform gegossen vorkommt. Es ist sehr zerfliesslich, bläut rothes Lakmuspapier selbst bei starker Verdünnung und besitzt grosse Neigung mit Säuren Salze zu bilden. Die Lösung des Kaliumhydroxydes, die Kalilauge, löst Thier- und Pflanzen-Fette, indem sie fettsaure Salze (Seifen) bildet, und wirkt als starkes Aetzmittel auf die Haut ein; sie fällt aus Metallsalzlösungen die Metalle als Hydroxyde, resp. Oxyde (Silberoxyd).

Aetzkali wird als Entwicklerbestandtheil verwendet; solche Entwickler wirken sehr rasch und kräftig. Kalilauge dient zum Ablackieren von Kollodionnegativen und zwar verwendet man zu diesem Zwecke am besten eine verdünnte alkoholische Lösung von Aetzkali z. B. Aetzkali 10 Thl., Wasser 100 Thl. und Alkohol 100 Thl. (Liesegang).[1])

Aetzkali findet ferner bei Präparation von Lichtdruckplatten und da es Chromatbilder heftig angreift als Bestandtheil der scharfen Aetze im Lichtdrucke Anwendung.

Kaliumnitrat (Kalisalpeter) KNO_3, MG. = 101 wird aus dem Chilisalpeter ($NaNO_3$) fabriksmässig dargestellt und entweder in Form eines Krystallmehles (Salpetermehl) oder in grossen farblosen Krystallen, welche bei 338°C schmelzen und sich in der Wärme sehr leicht in

---

[1]) Kollodionverfahren 1884.

Wasser lösen (bei 100°C löst 1 Thl. Wasser 2,44 Thl. Salpeter), in den Handel gebracht. Der Salpeter giebt in der Hitze leicht Sauerstoff ab und wird deshalb zur Herstellung von Schiesspulver (Gemenge von Salpeter, Schwefel und Kohle) Zündschnüren (Lunten) und Salpeter-Papier, ferner zu Feuerwerksätzen gebraucht. Das salpeterhältige, „indianische Weissfeuer" wurden als Lichtquelle für photographische Zwecke empfohlen und angewendet, ist aber heute von den sogenannten „Blitzpulvern" (Gemenge von Magnesiumpulver mit verschiedenen, Sauerstoff abgebenden Stoffen) völlig verdrängt worden. Ein Gemenge von gleichen Theilen Salpetermehl und Magnesiumpulver liefert ein kurz andauerndes sehr aktinisches Licht, welches für photographische Zwecke sehr geeignet ist und vor gewissen anderen Blitzpulvern den Vortheil der Gefahrlosigkeit hat.

Im Kollodionverfahren dem Entwickler (Eisensulfatentwickler) zugesetzt veranlasst das Kaliumnitrat ebenso wie gewisse andere Nitrate die Bildung von Ferronitrat $Fe(NO_3)_2$ was eine langsamere Reduktion und das Entstehen eines sehr weissen klaren Silberbildes zur Folge hat. Deshalb wird für Ferrotypien zuweilen ein Zusatz von Salpeter zum Entwickler gemacht. Auch in sehr verdünntem Pyroentwickler wirkt es ähnlich, weshalb solche Entwickler dort, wo eine weisse Silberabscheidung erwünscht ist, wie z. B. bei Lippmanns Prozess der Photochromie, als Zusatz empfohlen wurden.

Dem Silbernitrat in Stangenform wird es öfters als Verfälschungsmittel zugesetzt.

Kaliumnitrit (salpetrigsaures Kali) KNO_2, MG. = 85 erhält man durch Erhitzen von Kaliumnitrat für sich oder besser mit Blei. Dieses Salz wird meist in Form von gelblichweissen Stangen in den Handel gebracht. Das Kaliumnitrit ist eine zerfliessliche Verbindung, welche in Alkohol nicht löslich ist. Es besitzt die Eigenschaft freiwerdendes Chlor, Brom oder Jod leicht zu absorbieren. Verbindungen, welche diese Eigenschaft besitzen, wirken sensibilisierend auf lichtempfindliche Chlor-, Brom- oder Jodsilber enthaltende Präparate und man bezeichnet dieselben deshalb als „chemische Sensibilisatoren". Kaliumnitrit wird daher im Kollodionverfahren als Sensibilisator verwendet; wegen seiner Eigenschaft Chlor zu absorbieren dient es bei der Präparation von die Farben wiedergebenden Kopierpapieren und zur Präparation der Rückseite von gesilberten Albuminpapier um dasselbe haltbarer zu machen.[1])

Kaliumcarbonat (kohlensaures Kali, Pottasche) K_2CO_3, MG. = 138 findet sich in der Asche der Landpflanzen und wird aus derselben dargestellt (Pottasche). Reines Kaliumcarbonat wird neuerer Zeit aus Chlorkalium in analoger Weise, wie dies bei der Herstellnng von Soda der Fall ist (siehe diese), gewonnen. Durch Glühen organischer Kaliumsalze erhält man reines Kaliumcarbonat (Kali carbonicum purum, Sal tartari). Dasselbe stellt ein weisses krystallinisches Pulver dar, welches an feuchter Luft zerfliesst, sich leicht in Wasser löst und eine ätzend schmeckende, stark alkalisch reagierende Flüssigkeit giebt, welche

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. 1888. S. 132.

Kohlendioxyd absorbiert, wobei das Kaliumcarbonat in Kaliumbicarbonat übergeht:

$$K_2 CO_3 + H_2 O + CO_2 = 2 K H CO_3,$$

welches in 3—9 Thl. Wasser lösliche neutral reagierende farblose Krystalle darstellt.

Kaliumcarbonat wird wegen seiner alkalischen Reaktion zur Herstellung von Entwicklern mit organischen Präparaten benutzt. Es entzieht der Chromatgelatine Chrom und ist deshalb selbst in sehr verdünnter Lösung ein kräftiger Abschwächer für Pigmentbilder.

Gereinigte Pottasche (Kalium carbonicum depuratum) enthält neben Kaliumcarbonat häufig Kaliumsilikate, Sulfate, Chloride und Feuchtigkeit. Kaliumcarbonat für photographische Zwecke soll sich bei 15—20°C in gleichen Theilen Wasser leicht und farblos lösen; die Lösung darf mit Salpetersäure bis zur sauren Reaktion versetzt auf Zusatz von Silbernitratlösung keinen Niederschlag (Chloride) und desgleichen in der salzsauren Lösung keinen mit Bariumchlorid (Sulfate) geben.

Kaliumdicarbonat (Kaliumbicarbonat, saures kohlensaures Kali) $KH CO_3$, MG. = 100, wird beim Eindampfen einer Lösung von Kaliumcarbonat in grossen ziemlich leicht (1 : 4) in Wasser löslichen Krystallen erhalten; die Lösung reagiert neutral.

Kaliumchlorid (Chlorkalium) KCl, MG. = 74,4, wird aus den sogenannten Abraumsalzen der Steinsalzbergwerke (z. B. in Stassfurt) gewonnen; es ist farblos, krystallisiert in Würfeln, löst sich sehr leicht in Wasser und bildet mit anderen Chloriden leicht Doppelsalze. Kaliumchlorid wird analog dem Chlornatrium zur Darstellung des Carbonates verwendet.

Kaliumbromid (Bromkalium) KBr, MG. = 118,8, wird dargestellt, indem man zu erwärmter Kalilauge Brom fügt; neben Bromkalium entsteht dabei Kaliumbromat $K BrO_3$, welches durch Glühen des mit Kohle vermengten Abdampfrückstandes in Kaliumbromid übergeführt wird.

Das Kaliumbromid ist sehr leicht löslich in Wasser (1 : 1,6 bei 15°C), schwer löslich in Alkohol (1 : 750) und krystallisiert aus seinen Lösungen in Würfelform; Bromkalium führt in wässeriger Lösung Chlorsilber allmählich in Bromsilber über. Das Salz wird im Grossen dargestellt und findet in der Photographie bei Herstellung von Emulsionen für Trockenplatten, (siehe Silberbromid), als Verzögerer bei verschiedenen Entwicklern und als Zusatz zu gewissen Verstärkern für Negative Verwendung.

„Ueber die Wirkung des Bromkaliums als Verzögerer bei verschiedenen Substanzen schreibt J. M. Eder: Am empfänglichsten für die Wirkung des Bromkaliums, welches allgemein als Verzögerer benutzt wird, ist der Eisenoxolatentwickler und nach demselben der Pyrogallol-Sodaentwickler. Beim Pyrogallol-Ammoniakentwickler wirkt Bromkalium mehr schleierwidrig als verzögernd. Auch bei dem häufig angewendeten Hydrochinon-Sodaentwickler kann man die Beobachtung machen, dass Ueberexpositionen sich durch Zusatz von Bromkalium nicht leicht ausgleichen lassen. Hier wirkt ein alter, oft gebrauchter Entwickler besser. Bei den neueren Entwicklern, z. B. bei Eikonogen und noch in höherem Maasse bei Metol, wirkt Bromkalium nur sehr schwach als Verzögerer, aber schleierwidrig, weshalb die Händler und Fabrikanten häufig den fertig gemischten Entwicklern, wie sie in den Handel gebracht werden, von Haus aus Bromkalium zusetzen.

Kaliumbromid für die Zwecke der Emulsionsbereitung soll rein sein. Die Lösung soll neutral reagieren. Eine alkalische Reaktion würde auf einen Gehalt des verwendeten Bromkaliums an Kaliumcarbonat deuten, welches im Bromkalium des Handels oft in nicht unbedeutenden Mengen zu finden ist. Auch Kaliumchlorid findet sich oft als Verunreinigung des käuflichen Kaliumbromides, desgleichen Kaliumbromat, welch letztere Verunreinigung man durch Zusatz von etwas Säure zu der mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff versetzten Bromkaliumlösung leicht erkennen kann. Bei Anwesenheit von Kaliumbromat färbt sich die Flüssigkeit durch freiwerdendes Brom gelblich und beim Schütteln des Schwefelkohlenstoffs, welcher das Brom aufnimmt, dieser selbst orangefarben.

Kaliumjodid (Jodkalium) KJ, MG. = 165,5 wird aus Jod dargestellt, indem man dasselbe mit Eisenfeile unter Wasser zusammenreibt und der entstandenen Lösung von Eisenjodürjodid Kaliumcarbonat zufügt. Es entweicht Kohlendioxyd, Eisenoxyduloxyd wird gefällt und Jodkalium bleibt in der Lösung.

Farblose würfelförmige Krystalle, welche sich in Wasser sehr leicht (1 : 0,7), in Alkohol ziemlich schwer lösen (1 : 40). Die wässerige Lösung führt sowohl Chlor- als auch Bromsilber, insbesondere leicht in der Wärme, in Jodsilber über. Jodkalium ist in wässeriger Lösung lichtempfindlich, es scheidet sich Jod ab und die Lösung färbt sich gelblich. Lösungen von Jodkalium, welche Säuren enthalten, werden ebenfalls im Lichte unter Jodabscheidung zersetzt. (Leeds).

Jodkalium wird in der Photographie ziemlich häufig verwendet. Es dient zur Jodierung von Kollodion im nassen Verfahren, wozu es meist nicht allein, sondern mit anderen Jod- und Bromsalzen benutzt wird. Da es sich verhältnissmässig leicht im Lichte zersetzt, halten sich solche Kollodien nicht allzu lange. Man soll zu Jodierungszwecken nur reines Jodkalium verwenden. Die am häufigsten vorkommende Verunreinigung mit Kaliumcarbonat bewirkt, dass das Kollodion dünnflüssig wird. Man erkennt dieselbe, wenn man eine Probe des betreffenden Salzes in Wasser löst und einige Tropfen Salzsäure zufügt. Bei Gegenwart von Kaliumcarbonat erfolgt ein Aufbrausen. Bei Gehalt von Jodsäure tritt nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure Gelbfärbung ein. — Schwefelsäure kann in der salzsauren Lösung mit Bariumchlorid nachgewiesen werden, während Chlor durch Fällung mit Silbernitrat, Filtrieren des Niederschlages und Prüfen mit Ammoniak (Chlorsilber leicht — Jodsilber schwerer löslich) erkannt werden kann.

Jodkalium wird sowohl zum Verstärken als auch zur Herstellung von Abschwächer-Flüssigkeiten verwendet.

So z. B. erhält man einen Verstärker für Negative, wenn man zu einer Jodkaliumlösung so lange Quecksilberchloridlösung setzt, bis der rothe Niederschlag von Quecksilberjodid sich eben noch löst. Als Abschwächer dienen Auflösungen von 10 Thl. Jodkalium in 1000 Thl. Fixierbad[1]); ein anderes Verfahren empfiehlt die Verwendung einer wässerigen Jod-Jodkaliumlösung und nachträgliches Behandeln mit verdünntem Cyankalium zum Zwecke des Abschwächens von Negativen.

[1]) Photogr.-Cor. 1894, S. 64.

Kaliumchlorat (Chlorsaures Kali) $KClO_3$, MG. = 122,4, wird erhalten durch Einleiten von Chlor in heisse Kalilauge; farblose Krystalle, welche sich in Wasser lösen, (6 Thl. erfordern bei 15°C 100 Thl. Wasser). Beim Erhitzen giebt das Salz Sauerstoff ab und verwandelt sich in Kaliumchlorid. Mit Schwefel zusammengerieben explodirt es heftig, desgleichen mit Schwefelantimon und mit rothem Phosphor. Gemische dieses Salzes, sowie des Kaliumperchlorates $KClO_4$, MG. = 138,4, mit Magnesiumpulver werden zu Blitzlichtaufnahmen verwendet. Das Kaliumchlorat wird in der Platinotypie als Zusatz zur Präparation verwendet. Es wirkt, indem es das Platinchlorür theilweise in Chlorid überführt, wodurch härtere Bilder entstehen. (Eder).

Kaliumhypochlorit $KClO$, MG. = 90,4 entsteht beim Einleiten von Chlor in kalte Kalilauge, wirkt ähnlich wie Chlor auf Farbstoffe und wird deshalb als Bleichmittel verwendet. (Eau de Javelle). Die Lösung zerstört unterschwefligsaures Natron und wurde deshalb stark verdünnt empfohlen, um Spuren dieses Salzes, welche beim Waschen von Negativen oder Papierbildern in denselben zurückbleiben könnten, zu zerstören.

Kaliumsulfit (schwefligsaures Kali) $K_2SO_3 + 2H_2O$, MG. = 194 wird in der Photographie nicht verwendet, wohl aber das Metabisulfit $K_2S_2O_5$, MG. = 222, welches man erhält, wenn man eine heiss mit Schwefeldioxyd gesättigte Lösung von Kaliumcarbonat mit Alkohol fällt. Es bildet ein weisses, an der Luft beständiges Krystallpulver und hat die Eigenschaft, Pyrogallollösungen haltbar zu machen, weshalb es zur Herstellung von solchen Lösungen für die Zwecke der Entwicklung von Trockenplatten insbesondere in England verwendet wird. (Bothamley).[1])

Kaliumsulfat K_2SO_4, MG. = 174, weisses wasserlösliches Salz.

Kaliumpersulfat (überschwefelsaures Kalium) $K_2S_2O_8$, MG. = 270 farblose in Wasser lösliche Krystalle, kommt als „Anthion" in den Handel; es besitzt die Eigenschaft Fixiernatron zu zerstören und wurde deshalb von H. W. Vogel zu diesem Zwecke zur Abkürzung des Waschprozesses bei Negativen und Papierkopien empfohlen.

Kaliwasserglas (Kaliumsilikat, Kieselsaures Kali, Wasserglas) entsteht, wenn Quarzpulver mit Pottasche geschmolzen wird. Glasige, gelbliche, bis grüne durchsichtige Massen in Wasser löslich. In den Handel kommt es häufig in Form einer konzentrierten Lösung. Säuren fällen aus der wässerigen Lösung des Wasserglases gallertartige Kieselsäure, welche zur Herstellung von Farblacken für die Zwecke des Licht- und Steindruckes, sowie für Buchdruckzwecke dient. (Siehe S. 32). Das Kaliwasserglas und ebenso das Natronwasserglas, welches dem ersteren sehr ähnlich ist, werden verwendet, um die Gelatine fester am Glase haften zu machen. Wenn man Glasplatten mit einer Wasserglaslösung übergiesst, so wird die Oberfläche nach dem Trocken rauh und eine darauf gegossene Gelatineschicht haftet besser (Präparation der Lichtdruckplatten — Verwendung in der Trockenplattenfabrikation).

Schwefelverbindungen des Kaliums entstehen durch Sättigen von Kaliumhydroxyd mit Schwefelwasserstoff (Kaliumhydrosulfid KHS),

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1892, S. 164.

durch Reduktionen von Kaliumsulfat mit Kohle (Kaliumsulfid, $K_2 S$). Durch Zusammenschmelzen von Pottasche mit Schwefel werden rothbraune Massen Kaliumpentasulfid (Schwefelleber), $K_2 S_5$ erhalten, welche sich in Wasser mit rothbrauner Farbe lösen und viele Metallsalze z. B. Silbersalze als Schwefelmetalle aus ihren Lösungen fällen (Verwendung zur Gewinnung des Silbers aus Rückständen).

Kaliumphosphate. Beim Schmelzen von Phosphorsäure mit einem Ueberschusse an Kaliumcarbonat entsteht das normale Salz: $K_3 PO_4$, MG. = 212, welches leicht lösliche Nadeln bildet. Das sekundäre Salz bildet sich, wenn Kaliumcarbonat mit Phosphorsäure neutralisieıt, und das primäre, wenn Kaliumcarbonat mit Phosphorsäure übersättigt wird. Beim Glühen des sekundären Salzes, $K_2 HPO_4$ entsteht Kaliumpyrophosphat.

Kaliumphosphat wird in der Platinotypie verwendet; es bewirkt, der Entwicklungsflüssigkeit für kaltes Platinpapier zugesetzt, das Zustandekommen brillanterer Bilder[1]). Auch zu Tonungszwecken für Chlorsilberkollodionpapiere dient es; es begünstigt dem Goldtonbade zugesetzt das Entstehen schwarzvioletter Töne.

Natrium.

Symb. = Na. AG. = 23.

Weisses Metall, welches ebenso wie Kalium ein grosses Bestreben zeigt, sich mit Sauerstoff zu verbinden und deshalb unter Steinöl aufbewahrt werden muss. Die Natronsalze färben die Flamme gelb und sind in ihren Eigenschaften den Kalisalzen sehr ähnlich.

Beim Erhitzen von Natriummetall an feuchter Luft entsteht das Oxyd $Na_2 O$, welches sich mit Wasser begierig zu Natriumhydroxyd vereinigt. Ausser dem Natriumoxyd existiert noch ein Natriumsuperoxyd, $Na_2 O_2$, MG = 78, welches als weisses Pulver in den Handel gebracht wird. Es zersetzt sich mit Wasser zusammengebracht unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und wird deshalb als Bleichmittel verwendet.

Natriumhydroxyd (Aetznatron) NaOH, MG. = 40, wird aus Sodalösung durch Behandeln derselben mit Aetzkalk hergestellt: $Na_2 CO_3 + Ca(OH)_2 = Ca CO_3 + 2 Na OH$. Die klare Lösung (Seifensiederlauge, Aetzlauge, Natronlauge) wird zur Trokene eingedampft und das Aetznatron (Laugenstein) in Stücken oder geschmolzen in Stangenform in den Handel gebracht. Weisse krystallinische Masse, welche an der Luft zerfliesst, sich in Alkohol löst, stark ätzend auf die Haut wirkt und die Eigenschaft besitzt, Fette zu verseifen (Herstellung von Seifen, Verwendung zum Reinigen der Kupferdruckplatten). Natronlauge greift Glas, wenn auch nur wenig an; gegenüber belichteten Chromatleimschichten zeigt Aetznatron dasselbe Verhalten wie Aetzkali (Verwendung im Lichtdrucke zur Präparation der Platten, als Aetzmittel, zur Reinigung der Platten u.s.w.).

Reines Aetznatron soll in wässeriger Lösung mit Alkohol vermischt keine starke Tıübung geben. Schwefelwasserstoff darf keine Fällung hervorrufen.

[1]) Hertzka, Atel. d. Photogr. 1896, S. 97.

Natriumcarbonat (Kohlensaures Natron, Soda) Na_2CO_3, MG. = 106, wird im Grossen aus Kochsalz dargestellt, indem man dasselbe entweder mit Schwefelsäure in Sulfat überführt und dann mit Kohle und Kalk glüht (Leblanc'scher Prozess) oder auf die mit Ammoniak gesättigte Lösung von Kochsalz Kohlensäure einwirken lässt und das gebildete primäre Carbonat ($NaHCO_3$) durch Erhitzen in Natriumcarbonat umwandelt: $2\,NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$. Die Leblanc-Soda ist in der Regel etwas verunreinigt, insbesondere die krystallisierte Soda enthält öfters Natriumsulfat, welches sogar absichtlich zugesetzt wird, um die Fähigkeit der Lösung zu krystallisieren zu heben.

Reines Natriumcarbonat löst sich leicht in Wasser (100 Thl. Wasser lösen bei 10° 12 Thl., bei 34—80° 46 Thl.), in Alkohol ist es fast unlöslich, die wässerige Lösung reagiert stark alkalisch, schmeckt laugenhaft und giebt beim Stehenlassen der konzentrierten Lösung grosse wasserhelle Krystalle $Na_2CO_3 + 10\,H_2O = 286$ (krystallisierte Soda). Die Krystalle verwittern an der Luft; beim Erhitzen geben sie ihr ganzes Krystallwasser ab und gehen in eine weisse pulverige Masse „kalzinierte" (wasserfreie) Soda über. Der Photograph verwendet meist krystallisierte Soda zur Herstellung von alkalischen Entwicklern (Pyrogallol-Soda-, Metol-Sodaentwickler u. A.); er benutzt Sodalösungen zum Neutralisieren seiner Gold- und Silberbäder. Sodalösungen entziehen den Chromatgelatineschichten Chrom, weshalb sie als Abschwächer für Pigmentbilder dienen können. Natriumcarbonat ist ein chemischer Sensibilisator. Es wird auch in der Emulsionsbereitung zur Herstellung von Silbercarbonat verwendet.

Reine Soda darf, wenn man die wässerige Lösung mit Salzsäure ansäuert und Chlorbariumlösung zufügt, keinen Niederschlag geben (Abwesenheit von Schwefelsäure); mit Salpetersäure versetzt bis zur sauren Reaktion darf beim Zufügen von Silbernitratlösung kein Niederschlag oder opalisierende Trübung (Anwesenheit von Chloriden) entstehen.

Leitet man in eine Sodalösung Kohlendioxyd, so bildet sich das primäre Salz $NaHCO_3$ Natriumdicarbonat, (doppeltkohlensaures Natron); dasselbe kommt als weisses Pulver in den Handel, es reagiert weit weniger alkalisch als Soda. Beim Erhitzen des Salzes, selbst beim Kochen der Lösung entweicht Kohlendioxyd. Mit der Lösung getränktes Filtrierpapier dient als Zwischenlage für gesilberte Albuminpapiere, um dieselben längere Zeit aufbewahren zu können. Das Natriumbicarbonat verzögert in diesem Falle die Zersetzung, und damit das Vergilben der Papiere.

Natriumnitrat (Natronsalpeter, Chilisalpeter) $NaNO_3$, MG. = 85 kommt in grossen Lagern in Süd-Peru und Bolivia vor und wird in Schiffsladungen nach Europa gebracht. Es ist das Hauptrohmaterial zur Herstellung der Salpetersäure, ferner dient es zum Nitrieren der Baumwolle (Herstellung von Schiessbaumwolle) zur Bereitung von Kalisalpeter u.s.w. Es ist weit hygroskopischer als der Kalisalpeter, dem es sonst sehr ähnlich ist, und kann deshalb nicht zur Erzeugung von Schiesspulver, zu Blitzpulvermischungen u.s.w. benutzt werden.

Mach Colb [1]) wirkt Natriumnitrat in wässeriger Lösung als Vorbad angewendet bei überexponierten Platten in der Weise, dass sich selbe

[1]) Yearbook of Photogr. 1891, S. 72.

normal entwickeln lassen. In Entwicklern für kornlose Bromsilberplatten (Lippmann'scher Prozess) fördert es gleich dem Kalisalz die Abscheidung des Silbers als lichter Niederschlag. Bei der Herstellung von sogenannten „sparsamen Silberbädern" wurde es früher öfters verwendet, erschwert aber den Tonungsprozess und man erhält weniger brillante Bilder, weshalb man das Salz heute nicht mehr zu diesem Zwecke benutzt.

Natriumchlorid (Chlornatrium, Kochsalz) $NaCl$, MG. = 58,4 kommt in der Natur in mächtigen Lagern als Steinsalz vor. Es wird ferner aus salzführenden Gesteinen durch Auslaugen mit Wasser und Verdampfen der Lösung (Salzsoole) zur Krystallisation (Sudsalz) und aus dem Meerwasser, welches gegen 3% Natriumchlorid enthält, durch freiwilliges Verdunstenlassen (Seesalz) gewonnen. Chlornatrium krystallisiert in farblosen Würfeln, welche für infrarothes Licht durchlässig sind. Es löst sich in 3 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur und in nicht viel weniger Wasser von Siedetemperatur; in Alkohol ist es schwer löslich. Das käufliche Salz ist zuweilen etwas durch Magnesiumchlorid verunreinigt und dann ziemlich hygroskopisch. Für die meisten photographischen Zwecke ist diese Verunreinigung nicht von Belang.

Man benutzt das Natriumchlorid in der Photographie zur Herstellung von chlorsilberhältigen Schichten:

$$\underset{\text{Silbernitrat}}{AgNO_3} + NaCl = NaNO_3 + \underset{\text{Silberchlorid}}{AgCl}$$

(Chlorsilbergelatineemulsionen, Salzen von Albumin und von verschiedenen stumpfen Kopierpapieren).

Natriumchlorid löst etwas Silberchlorid, es ist daher ein schwaches Fixiermittel. Schwache Lösungen von Kochsalz und Soda oder Pottasche in Wasser dienen als Vorbad für Emulsionskopierpapierbilder, wenn selbe platingetont werden sollen; auch setzt man den letzten Waschwässern vor dem Tonen der Bilder etwas Kochsalz zu, um die löslichen Silbersalze, welche noch in demselben vorhanden sind, in Chlorsilber umzuwandeln. Chlornatriumlösungen haben die Eigenschaft der Chromatgelatine Chrom zu entziehen, und werden deshalb zum Abschwächen solcher Bilder benutzt.

Natriumbromid und Natriumjodid $NaBr + 2H_2O$ und NaJ sind zerfliessliche Salze und man verwendet deshalb in der Photographie lieber die entsprechenden Kaliverbindungen. Natriumbromid löst sich in Alkohol (1 Thl. in 15 Thln.) dagegen viel schwerer in Alkohol-Aether. Natriumjodid ist in letzterem etwas löslicher und wurde deshalb zur Bereitung von Jodierungen für das Kollodionverfahren empfohlen; in Folge der Zersetzlichkeit solcher Jodierungen wird es heute nicht mehr verwendet.

Natriumfluorid (Fluornatrium) $NaFl$, MG. = 42, wird zum Aetzen des Glases benutzt, welchem es, in wässeriger Lösung angewendet, eine matte Oberfläche ertheilt. Zu diesem Zwecke wird käufliche Flusssäure mit Soda annähernd neutralisiert, und die so erhaltene Flüssigkeit zum Gebrauche mit Wasser verdünnt (1 : 10). Behufs Mattierung von Glasscheiben werden dieselben vorher blank geätzt (mit Flusssäure) und dann 2—3 Stunden der Einwirkung der verdünnten Fluornatriumlösung ausgesetzt (Mattscheiben für photographische Apparate, Verwendung zur Verzierung von Spiegelscheiben).

Natriumphosphate. Von den drei möglichen Natronsalzen der Phosphorsäure, dem primären (Mononatrium-), sekundären (Dinatrium-) und tertiären (Trinatrium-) Phosphat zeigt das letztere eine ausgesprochen alkalische Reaktion.

Es bildet farblose Krystalle von der Zusammensetzung $Na_3PO_4 + 12 H_2O$, MG. = 380, welche an der Luft Kohlendioxyd aufnehmen und in das sekundäre Salz übergehen. Man verwendet das Trinatriumphosphat als Zusatz zu Entwicklern, indem es in Verbindung mit den alkalischen Entwicklern (mit Ausnahme von Paramidophenol) sich als äusserst kräftig wirkendes Beschleunigungsmittel erwiesen hat, am meisten jedoch im Hydrochinon- und Glycinentwickler. Es eignet sich ferner gut zur Herstellung von Goldtonbädern an Stelle von Borax.

Das sekundäre Salz $Na_2HPO_4 + 12 H_2O$, MG. = 358, ist dasjenige, welches im Handel gewöhnlich kurz als „phosphorsaures Natron" bezeichnet wird. Es bildet grosse säulenförmige Krystalle von kühlend salzigem Geschmacke, welche in 4 Theilen kaltem und 1 Theil heissem Wasser leicht löslich sind. Die Lösung reagiert schwach alkalisch und absorbiert an der Luft Kohlendioxyd. Das Salz schmilzt leicht und giebt beim Glühen Natriumpyrophosphat $Na_4P_2O_7$, dient zur Herstellung von Goldtonbädern und wurde früher von Willis als Zusatz zum Entwickler für kalte Entwicklung von Platinpapier empfohlen. Zu diesem Zwecke ist jedoch das normale Kaliumphosphat (s. dieses) besser geeignet.

Phosphorsaures Natron wird ferner zu analytischen Zwecken, als Zusatz zu Goldtonbädern und im Anilindruck verwendet.

Das primäre Natriumphosphat $NaH_2PO_4 + H_2O$, MG. = 138, wird erhalten, wenn man zu einer Lösung von Natriumphosphat so lange Phosphorsäure zusetzt, bis dieselbe mit Chlorbarium keinen Niederschlag mehr hervorbringt. Das Salz reagiert sauer und kann an Stelle der Phosphorsäure zu Platintonungszwecken dienen.

Natriumsulfat (schwefelsaures Natron, Glaubersalz) $Na_2SO_4 + 10 H_2O$, MG. = 322, wird durch Behandeln von Kochsalz mit Schwefelsäure dargestellt:

$$2 NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2 HCl$$

und bildet weisse, in gleichen Theilen Wasser von 25° C. leicht lösliche Krystalle, welche an der Luft verwittern und bei Einwirkung von Schwefelsäure in das saure Salz, Natriumhydrosulfat $NaHSO_4$, übergehen. Aus einer gesättigten Lösung von Natriumsulfat scheidet sich, wenn man dieselbe auf eine Temperatur zwischen 33 und 40° C. erhält, wasserfreies Salz krystallisiert aus. Das Glaubersalz wirkt in manchem Entwickler, z. B. im Pyrogallol-Sodaentwickler, verzögernd.

Natriumsulfit. Lässt man Schwefeldioxyd auf wässerige Lösungen von Aetznatron oder Soda einwirken, so scheidet sich das sekundäre Natriumsulfit Na_2SO_3, MG. = 126, bei Anwesenheit von Natronlauge oder beim Erwärmen der Lösung wasserfrei ab. Es löst sich leicht in Wasser (1 Thl. in 4 Thl. kaltem und in 1 Thl. heissem Wasser); aus der wässrigen Lösung krystallisiert es mit $7 H_2O$ (MG. = 252). Die

Lösung des Salzes, welches man in der Photographie häufig kurzweg als „Sulfit“ bezeichnet, wird, da es die Eigenschaft hat, die Oxydation gewisser organischer Entwicklersubstanzen (Pyrogallol etc.) in Lösung zu verzögern, bei Herstellung von solchen Entwicklern benutzt. Es reagiert stark alkalisch. Vermöge dieser alkalischen Reaktion giebt es mit anderen Entwicklersubstanzen (Metol, Amidol) in wässriger Lösung direkt Hervorruferflüssigkeiten. Im Tonfixierbad bewirkt es eine Verlangsamung des Tonungsprozesses. Das Natriumsulfit dient als Reduktionsmittel bei der Herstellung des Kupfercyanürbades. Lösungen von Natriumsulfit besitzen die Fähigkeit, Chlor, Brom und Jodsilber unter Bildung von Doppelsalzen zu lösen; jedoch ist das Lösungsvermögen ein zu geringes, als dass dieses Salz als Fixiermittel dienen könnte. Natriumsulfit dient auch zum Schwärzen der mit Sublimatlösung verstärkten Negative. Zu diesem Zwecke wird eine Lösung von 1 Thl. Natriumsulfit in 10 Thl. Wasser verwendet. Es dient ferner bei Herstellung des Alaunfixierbades.

Das im Handel vorfindliche krystallisierte Salz ist häufig stark verunreinigt; es enthält in den besten Sorten 80—90%, in den minderen 70—75% Natriumsulfit; es hält sich in wässriger Lösung nur kurze Zeit, indem es Sauerstoff der Luft aufnimmt und in Glaubersalz übergeht. Die Krystalle verwittern an der Luft unter Bildung von unterschwefelsaurem Natron, welches neben Glaubersalz und kohlensaurem Natron die Hauptverunreinigung des käuflichen krystallisierten Natriumsulfites bildet (Andresen). Das wasserfreie Salz hält sich besser und ist daher dem krystallisierten vorzuziehen. Die Umrechnung desselben auf das krystallisierte Salz ist eine sehr einfache, 100 Thl. des ersteren entsprechen 200 Thln. des letzteren.

Zur Prüfung des Salzes löst man es in Wasser auf und säuert einen Theil der Lösung stark mit Salzsäure an, wobei Schwefeldioxyd entweicht. Die Flüssigkeit darf in der Wärme mit Bariumchlorid keinen starken Niederschlag (Anwesenheit von viel Glaubersalz) geben. Anwesenheit von kohlensaurem Natron giebt sich beim Versetzen eines Theiles der Flüssigkeit mit verdünnter Essigsäure durch lebhaftes Aufbrausen und anderseits durch die stark alkalische Reaktion der Lösung zu erkennen.

Durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine gesättigte Lösung von Natriumsulfit erhält man eine stark sauer reagierende gelbliche nach Schwefeldioxyd riechende Flüssigkeit, welche das primäre Salz Natriumdisulfit (saures schwefligsaures Natron) $NaHSO_3$ enthält, und als „saure Sulfitlauge“ im Handel vorkommt. Diese Flüssigkeit, dem Fixierbade für Trockenplatten zugesetzt (saures Fixierbad), bewirkt Klarheit der Negative und verhindert die Bildung von Grünschleier bei Verwendung von Pyro-Sodaentwickler. Eine Mischung von gleichen Theilen Sulfitlauge und starker Fixiernatronlösung kann mit Vortheil zum Entfernen von gelben Silberflecken auf Bromsilbergelatinenegativen benutzt werden.

Natriumthiosulfat (unterschwefligsaures Natron, Fixiernatron, Antichlor) $Na_2S_2O_3$, MG. = 158, entsteht beim Kochen von konzentrierten Lösungen von Natriumsulfit mit Schwefel. Es wird in

grosser Menge bei der Sodafabrikation nach dem Leblanc-Prozesse als Nebenprodukt gewonnen, indem man das aus dem Schwefelcalciumder Sodarückstände durch Oxydation an der Luft entstehende Calciumthiosulfat mit Wasser extrahiert und mit Glaubersalz in Fixiernatron und Gyps umsetzt.

Kopp[1]) verarbeitet die Sodarückstände in der Art, dass er in dem wässerigen Auszuge das Schwefelcalcium mittels Schwefeldioxyd in Calciumthiosulfat überführt. Nach dem Patente vom Vereine chemischer Fabriken in Mannheim[2]) wird zur Darstellung von Fixiernatron Kochsalz in Bicarbonat nach dem Ammoniakverfahren übergeführt und dieses nach Zusatz von Wasser und einer äquivalenten Menge Schwefel mit Schwefeldioxyd und Wasserdampf behandelt. Dabei entweicht CO_2, welche ebenso wie das aus dem Chlorammonium wiedergewonnene Ammoniak wieder in dem Prozesse verwendet wird.

Natriumthiosulfat krystallisiert aus wässerigen Lösungen in schönen farblosen tafelförmigen Krystallen, welche der Formel $Na_2 S_2 O_3 + 5 H_2 O$, MG. = 248, entsprechen. Das krystallisierte Salz löst sich unter Temperaturerniedrigung in $1^1/_2$ Thl. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, die Lösung schmeckt süsslich salzig. Beim Erhitzen auf 56° C. schmilzt das Salz, bei 100°C wird es wasserfrei.

Lösungen von Natriumthiosulfat in Wasser zersetzen sich doppelt so schnell im Lichte als im Dunkeln, wobei Schwefel ausgeschieden und Natriumsulfit gebildet wird.

Das im Handel erscheinende Natriumthiosulfat ist häufig mit Natriumchlorid und Natriumsulfat verunreinigt. Letztere Verunreinigung bewirkt, dass das Salz sich nach einiger Zeit mit einer Verwitterungskruste überzieht. Nachweisen lässt sich die Gegenwart von Natriumsulfat leicht, indem man eine Probe in Wasser löst und mit Salzsäure versetzt, bis kein Schwefel mehr abgeschieden wird. Man erwärmt die Flüssigkeit, damit der Schwefel sich zusammenballe, filtriert und versetzt das Filtrat mit etwas Bariumchloridlösung. Bei Gegenwart von Sulfat entsteht ein weisser in Salzsäure unlöslicher Niederschlag von Bariumsulfat.

Säuren machen aus Fixiernatronlösungen die unterschweflige Säure frei, welche aber sofort zerfällt: $Na_2 S_2 O_3 + 2 HCl = 2 NaCl + H_2 S_2 O_3$; $H_2 S_2 O_3 = H_2 O + SO_2 + S$.

Diese Reaktion geht aber nur in der Wärme glatt vor sich; in der Kälte bei Gegenwart eines Ueberschusses von Natriumthiosulfat tritt Schwefelwasserstoff auf, ferner entsteht Schwefeldioxyd und Natriumsulfat. (Seyewetz & Chicandard).[3])

$$2\, SO_2 <^{SNa}_{ONa} + 2\, HCl = 2\, Na\,Cl + 2\, SO_2 <^{SNa}_{OH}$$

$$2\, SO_2 <^{SNa}_{OH} = Na_2 SO_4 + H_2 S + SO_2 + S$$

Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd und Fixiernatron wirken aufeinander:

$$5\, H_2 S + 5\, SO_2 = 4\, H_2 O + H_2 S_5 O_6 + S_5$$

[1]) Moniteur scientif. für 1866, S. 656.
[2]) D. R. P. Nr. 88594.
[3]) Eders Jahrb. d. Photogr. f. 1896 aus Bull. Sociét. Chim., Paris [3] 13. 11 — 18, 5./1.

Die Endprodukte sind Pentathionsäure und Schwefel. Lösungen, in denen dieser Prozess langsam vor sich geht, wirken auf Chlorsilberkopien tonend, indem Schwefelsilber (wahrscheinlich auch Silbersubsulfid) entsteht.

Alaunlösungen zersetzen Fixiernatron in wässeriger Lösung in der Wärme unter Bildung von Schwefeldioxyd und Schwefelabscheidung:

$$3\,Na_2\,S_2\,O_3 + Al_2(SO_4)_3 = Al_2\,O_3 + 3\,Na_2\,SO_4 + 3\,SO_2 + S_3.$$

In der Kälte verläuft die Reaktion anders: Es entstehen Natriumsulfat und Aluminiumthiosulfat, welches letztere in Aluminiumsulfat und Schwefelwasserstoff zerfällt. Dieser wirkt bei Ueberschuss von Natriumthiosulfat langsam auf dasselbe ein, wobei sich Natriumdisulfit, Natriumsulfit und Schwefel bilden.

Diese Reaktionen spielen im Tonungsprozesse von Chlorsilberkopien in Tonfixierbädern, welche Alaun enthalten, eine grosse Rolle, indem durch diese Zersetzung des Natriumthiosulfates zur Bildung von Schwefelverbindungen des Silbers Veranlassung gegeben wird (Schwefeltonung). Derselbe Zersetzungsprozess geht bei alaunhaltigen Fixierbädern vor sich. Das Natriumthiosulfat besitzt stark reduzierende Eigenschaften. Chlor, Brom und Jod bewirken die Entstehung von tetrathionsaurem Natron und gehen in Haloidsalze über, wenn sie in wässeriger Lösung mit Natriumthiosulfat in Berührung kommen: $2\,Na_2\,S_2\,O_3 + 2\,J = 2\,Na\,J + Na_2\,S_4\,O_6$. H. W. Vogel benutzt diese Reaktion zur Zerstörung von Spuren in Papierbildern etwa vom Fixieren zurückgebliebenen Fixiernatrons, durch Verwendung von Jodstärkekleister zum Aufkachieren der Bilder statt gewöhnlichen Kleisters. H. W. Vogel empfiehlt dieselbe auch zur Erkennung von Spuren Fixiernatrons, indem in diesem Falle durch geringe Mengen Jod blau gefärbter Kleister (Jodstärkekleister) entfärbt wird. Desgleichen werden verdünnte Lösungen von Kaliumhypermanganat entfärbt. Eau de Javelle und überschwefelsaures Kali (Anthion) wirken zerstörend auf Fixiernatron ein und wurden zu diesem Zwecke empfohlen.

Natriumthiosulfat ist das wichtigste und am meisten verwendete Fixiermittel für Silberbilder, da es die Eigenschaft besitzt, in wässeriger Lösung Chlor-, Brom- und Jodsilber unter Bildung von Doppelsalzen zu lösen. Es entsteht dabei zuerst Silberthiosulfat und Chlor-, Brom- oder Jodnatrium.

$$2\,Ag\,Cl(Br, J) + Na_2\,S_2\,O_3 = Ag_2\,S_2\,O_3 + 2\,Na\,Cl(Br, J)$$

Das Silberthiosulfat löst sich in überschüssigem Natriumthiosulfat unter Bildung eines Doppelsalzes:

$$Ag_2\,S_2\,O_3 + 2\,Na_2\,S_2\,O_3 = Ag_2\,S_2\,O_3 \cdot 2\,Na_2\,S_2\,O_3$$

Ist kein Ueberschuss von Natriumthiosulfat vorhanden, so bildet sich das Doppelsalz $Ag_2\,S_2\,O_3 \cdot Na_2\,S_2\,O_3$, welches schwer löslich ist und nur, wenn genügend Natriumthiosulfat vorhanden ist, sofort in das lösliche Salz $Ag_2\,S_2\,O_3 \cdot 2\,Na_2\,S_2\,O_3$ übergeht.

Die Silberdoppelsalze sind leicht zersetzbar. Beim Erwärmen oder langen Stehen geht selbst das lösliche Doppelsalz, welches am haltbarsten ist in Schwefelsilber über. (Alte oft gebrauchte Fixierbäder setzen Schwefelsilber ab).

Beim Fixieren von Negativen oder Papierbildern ist es von Wichtigkeit, stets für genügenden Ueberschuss von Fixiernatron zu sorgen, d. h. die Bäder nicht übermässig auszunutzen, da sonst leicht das unlösliche Doppelsalz $Na_2 S_2 O_3 . Ag_2 S_2 O_3$ entsteht, welches in der Schichte zurückbleibt, und zur Fleckenbildung, Gelbfärbung u. dgl. Veranlassung geben könnte. Desgleichen ist es nöthig, durch möglichst sorgfältiges Auswaschen auch die letzten Spuren des löslichen Doppelsalzes aus den Bildern zu entfernen, da sonst dieses Salz unter dem Einflusse der Kohlensäure der Luft sich zersetzt und durch Abscheidung von Schwefelsilber eine Gelbfärbung der Bildschichte herbeiführt.

Die Fixierbäder für Bromsilbergelatinetrockenplatten färben sich insbesondere, wenn Pyrogallolentwickler verwendet werden, leicht braun; man kann dieser Färbung, welche unter Umständen zur Färbung der Negative Veranlassung giebt, durch Zusatz von „saurer Sulfitlauge" (s. S. 53) zum Fixierbade vorbeugen. Anzurathen ist es, das Fixierbad nicht allzusehr auszunutzen, was bei dem billigen Preise des Fixiernatrons wohl leicht thunlich ist. Mischungen von Fixiernatron- und Aaunlösung werden gegen das Kräuseln der Schichte bei Trockenplatten in Anwendung gebracht.

Gute Vorschriften zur Herstellung von Fixierbädern sind folgende:

A) Gewöhnliches Fixierbad: 1 Thl. Fixiernatron in 4 Thl. Wasser oder bequemer: 1 Thl. gesättigte wässerige Fixiernatron-Lösung gemischt mit 2 Theilen Wasser. In diesem Bade fixiert man die Platten, bis jede Spur von Bromsilber in der Schichte (von der Rückseite besehen) verschwunden ist, wonach man dieselben noch mehrere Minuten im Fixierbade belässt, um das vollkommene Fixieren zu erzielen. Für Positive wird gewöhnlich eine 10%ige Fixiernatronlösung verwendet.

B) Besser als das gewöhnliche Fixierbad erweist sich das saure Fixierbad, weil es die Negative klärt und die Gelbfärbung der Schichte durch die Entwicklersubstanz wegnimmt.

Man mischt vor dem Gebrauche 1 Liter Fixiernatron-Lösung (1 : 4) mit 50 bis 100 ccm konzentrierter saurer Natriumsulfit-Lösung. (Siehe S. 53).[1])

In Ermanglung von saurer Sulfit-Lösung mischt man 70 ccm Natriumsulfit-Lösung (1 : 4) mit 30 ccm Weinsäure-Lösung (1 : 2) und fügt dies zu einem Liter Fixiernatron-Lösung. Im Handel kommt unter dem Namen „saures Fixiersalz" ein Gemenge von entwässertem Fixiernatron und Kaliummetabisulfit vor, welches in einem gewissen Quantum Wasser gelöst ein fertiges „saures Fixierbad" giebt.

C) Alaunfixierbad nach A. Lainer[2]) für kräuselnde Platten: 1 Liter gesättigte Alaunlösung, 200—300 ccm Natriumsulfitlösung und $1\frac{1}{4}$ Liter gesättigte Fixiernatronlösung, Absetzenlassen und Filtrieren.

Silberbilder werden von Fixiernatronlösungen, wie man selbe zum Fixieren gewöhnlich benutzt nicht angegriffen; wie H. Sexton[3]) nachgewiesen hat, vermögen aber konzentrierte Fixiernatronlösungen fein vertheiltes metallisches Silber wenn auch nur in unbedeutendem Maasse aufzulösen. Nach Haddon und Grundy[4]) findet dieser Vorgang nur bei Luftzutritt statt. Geringe Zusätze von Fixiernatron zum Oxalatentwickler bewirken grosse Weichheit und Zartheit der Porträte und

---

[1]) Eder, Rezepte u. Tabellen, IV. Aufl.
[2]) Photogr. Corresp. 1889, S. 311.
[3]) Photogr. Times 1894, S. 362:
[4]) Brit. Journ. of Photogr. 1896, S. 7 u. 52.

wirken als Beschleuniger. (Abney). Im Metolentwickler wirkt es in kleiner Menge schleierwidrig, in grösserer verzögernd. (Hauff).

Natriumborate. Die Borsäure bildet mit Natrium mehrere Salze, von denen das Natriumtetraborat (Borax), $Na_2 B_4 O_7 + 10 H_2 O$, MG. = 382, das wichtigste ist. Der Borax kommt in der Natur vor (Tinkal), den meisten Borax stellt man aber aus Borsäure und Soda her; er bildet, so gewonnen, farblose Krystalle, welche beim Erhitzen unter Auflösen Wasser abgeben und sich in eine klare glasartige Masse umwandeln; dieselbe besitzt die Eigenschaft Metalloxyde aufzulösen und sich dabei charakteristisch zu färben und wird deshalb zur Erkennung verschiedener Metalle vor dem Löthrohre (Boraxperle) benutzt. Der Eigenschaft Metalloxyde zu lösen verdankt der Borax auch seine Verwendung zum Reinigen der Löthstellen von Metallen, seiner leichten Schmelzbarkeit diejenige als Flussmittel u.s.w.

Borax ist im kalten Wasser schwer, im heissen sehr leicht löslich (100 Thl. Wasser lösen: bei 0° 3 Thl., bei 20°C 8 Thl. und bei 100°C 200 Thl. Borax), die Lösung reagiert alkalisch.

Der Borax wird in der Photographie zur Herstellung von Goldtonbädern verwendet, woselbst seine alkalische Reaktion zur Geltung gelangt (S. Goldtonbäder). Seine Eigenschaft in wässeriger Lösung Schellack aufzulösen bedingt die Verwendung zur Herstellung von verschiedenen Lacken und von Negativfirniss. Der sogenannte Schwimmlack für Lichtdrucke auf Kreidepapier ist eine solche Borax-Schellacklösung.

Mit Kieselsäure bildet Natrium das Natronwasserglas, welches bezüglich seines Verhaltens, seiner Darstellung u. s. w. dem Kaliwasserglas sehr ähnlich ist. Die Alkalisilikate bilden Bestandtheile des Glases (s. dieses).

Die Schwefelverbindungen des Natriums sind jenen des Kaliums sehr ähnlich und werden zu gleichen Zwecken verwendet, wie diese.

Lithium.

Symb. = Li. AG. = 7,01 (7).

Das Lithium ist ein in der Natur ziemlich weit verbreitetes Element, welches sich aber nirgend in erheblicheren Mengen vorfindet. Man gewinnt das Metall aus dem Chlorid durch Zersetzung mittels des galvanischen Stromes. Es ist das leichteste Metall (Spez. Gew. = 0.59), silberweiss, schmilzt bei 180°C und verbrennt, an der Luft erhitzt, zu Oxyd. Seine Salze färben die Flamme intensiv carminroth.

Lithiumhydroxyd (Aetzlithion) $LiOH$, MG. = 24. Wird aus dem Carbonat durch Behandeln mit Aetzkalk in wässeriger Lösung dargestellt und bildet eine weisse krystallinische Masse, welche nicht zerfliesslich wie Aetzkali oder Natron ist und sich in Wasser weit schwerer löst als diese letzteren Verbindungen.

Das Lithiumhydroxyd wurde zur Herstellung von Entwicklern an Stelle des Aetzkalis und Natrons empfohlen. Lumière[1]). Nach Sarbe[2]) soll es weitaus wirksamer als diese ätzenden Alkalien sein.

Lithiumcarbonat Li_2CO_3, MG. = 74. Farbloses Salz, welches durch Fällung einer konzentrierten Lithiumchloridlösung mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat erhalten wird. Schwer in kaltem Wasser löslich (bei 14° löst sich ungefähr 1%). Die Anwesenheit von Kohlensäure befördert die Löslichkeit wesentlich.

Es wurde zur Herstellung von Entwicklern an Stelle des Natriumcarbonates oder der Pottasche empfohlen, sehr günstig wirkt es bei Hydrochinonentwicklern (Cowan)[3]).

Lithiumnitrat $LiNO_3$, MG. = 69 und $LiNO_3 + 2H_2O$, MG. = 105. Farblose leicht in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle.

Lithiumchlorid $LiCl$, MG. = 42,4. Wird durch Auflösen des Carbonates in Salzsäure und Eindampfen der Lösung gewonnen. Das wasserfreie Salz bildet eine weisse zerfliessliche Masse, auch das krystallisierte Lithiumchlorid $LiCl + 2H_2O$ ist sehr hygroskopisch. Lithiumchlorid löst sich sehr leicht in Wasser und Akohol sowie auch in Alkoholäther, weshalb es bei der Herstellung von Chlorsilberkollodionemulsionen verwendet wird.

Lithiumbromid $LiBr$, MG. = 86,8. Krystallisiert in farblosen nadelförmigen Krystallen, welche sehr zerfliesslich sind und sich in Alkohol sehr leicht lösen; es findet bei der Herstellung von Bromsilberemulsionen Verwendung.

Lithiumjodid $LiJ + 3H_2O$, MG. = 187,5. Krystallisiert ebenfalls in nadelförmigen Krystallen, welche sich in Wasser und Alkohol sehr leicht lösen. Das Lithiumjodid zersetzt sich am Lichte und wird gelb. Es wurde zur Jodierung für Kollodion früher verwendet.

Lithiumphosphat und Lithiumsulfat finden in der Photographie keine Verwendung. Dagegen wurde das Lithiumammoniumchromat (siehe Chrom) ähnlich dem Ammoniumbichromat in der Chromatphotographie benutzt, dürfte aber wohl keinen Vortheil gegenüber dem gebräuchlichen Ammoniumbichromat haben.

Ammonium-Verbindungen.

Die Atomgruppe NH_4 verbindet sich mit Säuren zu Salzen, in denen sie die Rolle eines einwerthigen Metalles spielt, weshalb wir dieselben an dieser Stelle anführen wollen.

Ammoniumcarbonate. Das gewöhnlich im Handel vorfindliche Salz ist das sogenannte „anderthalbfach-kohlensaure Ammoniak“. Dieses Salz kann als eine Verbindung des primären Salzes NH_4HCO_3 mit carbaminsaurem Ammonium NH_2COONH_4, aufgefasst werden. Es bildet sich bei der trockenen Destillation von Knochen, Horn, Klauen, Harn u.s.w. (Hirschhornsalz) und wird durch Erhitzen von Salmiak mit Kreide im Grossen dargestellt. Das Salz bildet weisse durchscheinende

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1894.
[2]) Brit. Journ.-Alman. 1893, 741.
[3]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1891.

Stücke, welche stark nach Ammoniak riechen und sich in Wasser leicht lösen. An der Luft verwittern dieselben und bedecken sich mit einer weissen Kruste primären Salzes. (Ein derartiges Präparat ist bei Herstellung von Entwicklern nicht zu benutzen, sondern nur frisches Salz). Durch Behandeln des käuflichen Salzes mit Ammoniak erhält man das sekundäre (neutrale) sehr unbeständige Salz $(NH_4)_2 CO_3$. Das käufliche Ammoniumcarbonat wird verwendet, um das Reifen des Bromsilbers in Gelatineemulsion zu beschleunigen, ferner in Entwicklern statt Soda oder Pottasche (Pyrogallol-Entwickler), als Zusatz zu Fixierbädern (Konservierung der Weissen), endlich analog wie Ammoniak zum Räuchern von Chlorsilberauskopierpapieren, um brillantere Kopien zu erzielen.

Ammoniumnitrat (salpetersaures Ammoniak) $NH_4 NO_3$, MG. = 80. Farblose zerfliessliche Krystalle, welche sich beim Erhitzen leicht in Wasser und Stickstoffmonoxyd, N_2O, zersetzen. Die Lösung des Salzes in Wasser löst Silberoxyd. Es wird zuweilen als Zusatz zum Kollodion benutzt.

Ammoniumchlorid (Salmiak, Chlorammonium) $NH_4 Cl$, MG. = 53,4. Wird aus dem Ammoniakwasser der Gasfakriken hergestellt. Es bildet, wie es im Handel vorkommt, gewöhnlich krystallinische faserige schalenförmige Stücke, während das chemisch reine Produkt ein Krystallmehl darstellt. Es lässt sich sublimieren; das rohe Handelsprodukt wird auf diese Art von nicht flüchtigen Verunreinigungen befreit.

Wasser löst bei Siedehitze gleiche Theile Salmiak; Wasser von gewöhnlicher Temperatur (15°) löst ihn im Verhältnisse von 3 : 1. Kalter Alkohol löst 12—15% Salmiak während warmer Alkohol von 60° ungefähr $^1/_3$ seines Gewichtes aufzulösen vermag.

Der Salmiak wird wegen seiner leichten Löslichkeit in Wasser vielfach statt Chlornatrium zum Vorpräparieren (Salzen) photographischer Papiere (Salzpapier, Harzemulsionspapier, Albuminpapier u. A.) verwendet. Er dient ferner als Chlorid bei Herstellung von Chlorsilbergelatine-Emulsionen, als Zusatz zu Tonfixier- und Fixierbädern; auch bei Herstellung galvanischer Bäder findet er Anwendung.

Prüfung: Salmiak darf am Platinbleche erhitzt keinen Rückstand hinterlassen; wenn man die Lösung mit Ferrocyankalium versetzt, und schüttelt, soll kein blauer Niederschlag (Gegenwart von Eisen) entstehen; Chlorbarium darf in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung keinen weissen Niederschlag von Bariumsulfat (Anwesenheit von Schwefelsäure) geben.

Ammoniumbromid (Bromammonium) $NH_4 Br$, MG. = 97,8. Farblose, würfelförmige Krystalle von scharfsalzigem Geschmacke, welche sehr hygroskopisch sind und sich sehr leicht in Wasser, schwerer in Alkohol (1 : 32 Alkohol), sehr schwer in Aether lösen lassen. Wird an der Luft und im Lichte gelblich und giebt beim Kochen in wässeriger Lösung NH_3 ab, wobei die Lösung sauer wird. (Eder.) Das Ammoniumbromid wird bei Herstellung von Kollodionemulsionen, ferner als Bromid in der Gelatineemulsionfabrikation benutzt, wo es insbesondere bei Siedeemulsionen sehr gut wirkt indem es die Emulsion schleierfreier erhält als Bromkalium.

Verunreinigt ist das käufliche Bromammonium zuweilen durch Kaliumbromid, Kaliumbromat, Ammoniumchlorid. Zur Prüfung wird ein Theil des Salzes am Platinbleche erhitzt, ein Rückstand beweist die An-

wesenheit fester Bestandtheile. Ein anderer Theil wird in Wasser gelöst; die Lösung färbt sich auf Zusatz von Salzsäure gelblich: Anwesenheit von Bromaten. Die schwach salpetersaure Lösung von ca 1 g des Salzes giebt mit einem Tropfen 1%iger Silbernitratlösung einen weissen Niederschlag, der sich in Ammoniak leicht löst: Anwesenheit von Salmiak.

Ammoniumjodid (Jodammonium) NH_4J, MG. = 144,5, ist ein farbloses, unbeständiges Salz, welches an der Luft und im Lichte durch Jodabscheidung sich färbt, und sehr hygroskopisch ist.

Wird als Jodierungssalz im nassen Kollodionverfahren verwendet, da es sich leicht in Alkohol (1 : 9) und Alkoholäther (1 : 20) löst und das Kollodion sehr empfindlich macht.

Das im Handel erscheinende Präparat ist öfters durch einen Gehalt an Ammoniumcarbonat, Ammoniumsulfat und feste Bestandtheile (Eisen) verunreinigt. Das reine Salz darf am Platinbleche erhitzt keinen Rückstand geben, Anwesenheit von Ammoniumcarbonat lässt sich mit Chlorcalciumlösung und etwas Ammoniak nachweisen (weisser Niederschlag).

Ammoniumthiosulfat (unterschwefligsaures Ammoniak, Ammoniumhyposulfit) $3\,(NH_4)_2\,S_2\,O_3 + H_2\,O$, MG. = 462. Zerfliessliche Krystalle welche sich in Wasser sehr leicht lösen, es wird durch Umsetzung von Bariumhyposulfit mit Ammoniumcarbonat oder Sulfat erhalten.

Ammoniumthiosulfat kann als Fixiermittel an Stelle des Fixiernatrons verwendet werden, doch bietet dessen Verwendung keine Vorzüge wie Verfasser nachwies. Zur Herstellung von Tonfixierbädern empfahl es Labarre.[1])

Ammoniumsulfit (schwefligsaures Ammoniak). $(NH_4)_2\,SO_3$ MG. = 116. Farblose, laugenhaft schmeckende Krystalle, welche im Wasser sehr leicht löslich sind; die Lösung reagiert sehr alkalisch und giebt beim Erhitzen Ammoniak ab, wobei das saure Salz: $NH_4\,HSO_3$ entsteht.

Ammoniumsulfit kann in der Photographie als Zusatz zum Pyro-Ammoniakentwickler, sowie auch zum Schwärzen der mit Quecksilberchlorid verstärkten Bromsilbergelatinenegative an Stelle von Natriumsulfit benutzt werden.

Ammoniumsulfat (schwefelsaures Ammoniak) $(NH_4)_2\,SO_4$, MG. = 132. Farblose, luftbeständige Krystalle, welche beim Neutralisieren von Ammoniak mit Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung entstehen.

Ammoniumsulfid $(NH_4)_2\,S$, MG. = 68, ist eine Verbindung, welche durch direkte Vereinigung von Ammoniak mit Schwefelwasserstoff bei niederer Temperatur entsteht und sich rasch zersetzt.

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Aetzammoniak erhält man eine schwachgelbliche Lösung, welche sich beim Stehen gelb färbt. Diese Lösung enthält im frischen Zustande Ammoniumsulfhydrat $(NH_4)\,SH$, welches sich durch die Bildung von Polysulfiden $(NH_4)_2\,S$ — mit der Zeit gelb färbt.

Die Lösung wird im Laboratorium verwendet und kurz als Schwefelammonium bezeichnet.

---

[1]) Photogr. Arch. 1892, S. 374.

Das Schwefelammonium bildet mit vielen Metallsalzen Sulfide, von denen einige eine braune bis schwarze Farbe besitzen, wie z. B. Schwefelsilber; aus diesem Grunde wird das Schwefelammonium zum Verstärker von Negativen[1]) im nassen Kollodionverfahren, zur Tonung von Silberkopien u.s.w. verwendet. Auch bei Verarbeitung der Silberrückstände wird es zuweilen zur Fällung des Silbers als Schwefelsilber benutzt. Der Chemiker benutzt es als wichtiges Reagenz zur Trennung gewisser Gruppen von Verbindungen.

Metalle der Erdalkalien.

Calcium, Barium, Strontium.

Die Metalle dieser Gruppe sind im freien Zustande sehr leicht oxydierbar und kommen deshalb in der Natur nur im gebundenen Zustande vor.

Calcium.

Symb. = Ca. AG. = 39,91 (40).

Ist in seinen Verbindungen einer der verbreitetsten Körper der Erde. Es ist zweiwerthig und giebt mit den meisten Säuren wasserlösliche Salze, von denen die flüchtigen die Flamme orangeroth färben. Beim Glühen des Carbonates, welches als Kalkstein ganze Gebirge zusammensetzt, entweicht CO_2 und es bleibt Calciumoxyd, (Kalk, Kalkerde, gebrannter Kalk, ungelöschter Kalk) Ca O, MG. = 56 zurück. Derselbe bildet weisse Stücke, welche sehr schwer schmelzbar sind, so dass sie selbst der Einwirkung des Knallgasgebläses widerstehen, dabei aber ein sehr helles Licht (Drumond'sches Kalklicht) ausstrahlen, welches für Skioptikonbeleuchtung verwendet wird.

Besprengt man Kalk mit Wasser, so erhitzt sich derselbe und zerfällt zu einem feinen weissen Pulver von Calciumhydroxyd (Aetzkalk, Kalkhydrat, gelöschter Kalk) $Ca(OH)_2$, MG. = 74, welches mit wenig Wasser einen dicken weissen Brei (Kalkbrei; mit Sand gemischt: Mörtel), mit mehr Wasser eine milchige Flüssigkeit, (Kalkmilch) liefert; in viel Wasser löst sich der Aetzkalk (Kalkwasser). Calciumhydroxyd in wässeriger Lösung reagiert alkalisch; es löst sich ziemlich schwer in Wasser, während es in Zuckerlösung, Glycerin, sowie bei Gegenwart von Kochsalz oder Salmiak weit löslicher ist. Aus der Luft zieht der Aetzkalk leicht CO_2 an und verwandelt sich in das Carbonat.

Calciumcarbonat (kohlensaurer Kalk, kohlensaures Calcium) $CaCO_3$, MG. = 100, findet sich in der Natur als Doppelspath, Kalkspath, Kalkstein, Marmor, Kreide. Der durch Fällung eines löslichen Kalksalzes mit einem Carbonate erhaltene kohlensaure Kalk ist ein sehr zartes weisses Pulver, welches als feines Poliermittel für Metalle (Silber, Kupfer) verwendet wird. Calciumcarbonat löst sich in kohlensäurehaltigem Wasser und scheidet sich beim Stehen dieser Lösung, wenn

---

[1]) Hierzu eignet sich fast farbloses Schwefelammonium am besten, stark gelbes giebt fleckige Platten.

die Kohlensäure entweicht, wieder aus. Durch Säuren wird Calciumcarbonat unter Entweichen von CO_2 zersetzt:

$$CaCO_3 + 2\,HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + H_2O + CO_2$$

Mit Kohle gemengt der Hitze des elektrischen Ofens ausgesetzt bildet sich daraus Calciumcarbid CaC_2, dasselbe stellt eine graue Masse dar und liefert mit Wasser befeuchtet Acetylengas: $CaC_2 + H_2O = CaO + C_2H_2$.

Der Solenhofener Kalkschiefer, welcher hauptsächlich aus Calciumcarbonat besteht, wird in der Lithographie verwendet. Kalkschiefer und einige ähnliche französische Steine haben ein sehr gleichmässiges feinkörniges Gefüge und sind dabei porös genug, um die Zeichenfarbe oberflächlich eindringen zu lassen. Der Solenhofener Stein ist das beste Material für die Zwecke des Lithographen; er enthält neben Calciumcarbonat gewisse Mengen von Thon und Kieselsäure und man verlangt von den guten Sorten, dass sie ein vollkommen gleichförmiges Gefüge zeigen, eine gewisse Härte und keine Kalk- oder Kieseladern besitzen. Die besten Steine haben eine hellgraugelbe bis grünliche Färbung, weichere Sorten sind gelblich oder weiss.

Der Stein wird zum Gebrauche geschliffen und soll dann an der Oberfläche ein gleichförmiges Korn aufweisen. Wird auf dem Stein entweder mit lithographischer Tusche oder Kreide[1]) oder mit Umdruckfarbe ein Bild hergestellt, so dringen diese Farben, in Folge der Porosität des Steines in denselben ein. Beim Behandeln des Steines mit einer mit Salpetersäure oder Phosphorsäure angesäuerten Gummilösung werden nur jene Stellen desselben, welche nicht geschützt sind, geätzt. Die Gummilösung dringt überdies in die Poren des Steines ein und das Gummi, welches sich in denselben befindet, wird vom Steine ziemlich hartnäckig festgehalten. Wenn man nach dem Entfernen der auf der Oberfläche befindlichen eingetrockneten Gummischichte etwas Terpentinöl auf den feuchtgehaltenen Stein bringt, löst dieses die fette, an der Oberfläche befindliche Zeichnung auf; befeuchtet man nun den Stein und walzt mit Druckerschwärze ein, so wird die Farbe von allen jenen Stellen abgestossen, welche eine Gummiätze erhalten haben. Das trockene Gummi in den Poren quillt beim Ueberfahren des Steines mit einem feuchten Schwamme auf, wodurch beim darauffolgenden Einwalzen die fette Farbe an den bildfreien Stellen abgestossen wird und nur an den Bildstellen haftet.[2]) Zur Entfernung der Gummischichte kann Citronen- oder Essigsäure verwendet werden, es ist dies nöthig, wenn man Korrekturen oder Zeichnungen am Steine mit lithographischer Tusche nach vorgenommenem Druck machen will. Auch Alaun, und Thonerdesulfat werden zu diesem Zwecke benutzt. Der mit Terpentinöl abgewaschene Stein nimmt, wenn man ihn befeuchtet und einwalzt, wieder Farbe an. Um die Zeichnung zu vertilgen ist es nöthig, den Stein auf eine gewisse Tiefe abzuschleifen, was eine sehr zeitraubende Arbeit ist.

---

[1]) Lithographische Tusche wie selbe zum Zeichnen auf Stein benutzt wird, besteht aus Seife, Talg, Wachs, Schellack und Kienruss. Lemercier.

[2]) Siehe C. Kampmann: „Seife und Gummi und deren Rolle im lithographischen Druckverfahren,“ Photogr. Corresp. 1895, S. 68.

Bei nicht zu grossen Auflagen, welche von einem neuen Bilde gedruckt werden sollen, kann man das Schleifen des Steines durch Behandlung desselben mit den sogenannten Steinschleifpräparaten (aus Wasser, Aluminiumsulfat und Essigsäure bestehende Flüssigkeiten) umgehen. Durch diese Behandlung wird das Bild soweit vernichtet, dass es wenigstens bei einer Anzahl Drucke nicht zum Vorschein kommt, wenn es auch bei grossen Auflagen wieder erscheinen würde.

Die Photolithographie bezweckt die Uebertragung der photographischen Bilder auf den Stein, was gewöhnlich mittels des Umdruckverfahrens geschieht (siehe dieses).

Calciumsulfat (Gyps, schwefelsaurer Kalk) $CaSO_4$, MG. = 136 findet sich in der Natur in mächtigen Lagern als wasserhaltiger Gyps, seltener als Alabaster. Durch gelindes Erhitzen dieser Materialien gehen dieselben unter Abgabe von Wasser in gebrannten Gyps über, welcher die Eigenschaft besitzt mit Wasser zu einem Brei angerührt das Letztere rasch zu binden, wodurch $CaSO_4 + 2 H_2O$ entsteht und die Masse fest wird (Verwendung des Gypses zu Abgüssen in der Galvanoplastik, welche dann durch Graphitieren leitend gemacht werden). Der auf künstlichem Wege durch Fällung eines löslichen Kalksalzes mit einem eben solchen Sulfate als krystallinisches Pulver erhaltene Gyps ist in Wasser schwer (1 : 414), in Alkohol nicht löslich.

Calciumsulfit (schwefligsaurer Kalk) $CaSO_3$. Dieses schwer lösliche Salz wird in der Photographie nicht verwendet, wohl aber kann das saure Salz, Calciumbisulfit an Stelle von Natriumsulfit zur Konservierung von Hydrochinonlösungen bei der Herstellung eines Entwicklers für Diapositive benutzt werden (Loehr).

Calciumnitrat (salpetersaurer Kalk, Saliter) $Ca(NO_3)_2$, MG. = 164 ist ein zerfliessliches Salz, welches durch Doppelumsetzung des Chlorides mit einem Nitrate z. B. Calciumchlorid und Silbernitrat entsteht. Es ist leicht in Wasser und Alkohol löslich und wirkt in Kollodionemulsionen für den Auskopierprozess auf den Ton der Kopien und den Charakter derselben ein, indem es die Papiere bläulich und kräftiger kopieren macht, welch letztere Eigenschaft auch anderen Nitraten, wie Strontiumnitrat zukommt, wenn sie in der Emulsion sind.

Caciumchlorid (Chlorcalcium) $CaCl_2$. Wird durch Auflösen von Kalk oder Marmor in Salzsäure, Eindampfen der Lösung und Erhitzen des Rückstandes als poröse Masse $CaCl_2 + 2 H_2O$, MG. = 146,8 erhalten, welche sehr hygroskopisch ist und mit Begierde Wasser aus der Luft anzieht. Das aus reinem Calciumcarbonate durch Auflösen in Salzsäure und Eindampfen der Lösung zur Krystallisation erhaltene Chlorcalcium enthält $6 H_2O$. Es wird zur Herstellung von Chlorsilber-Emulsionen für den Auskopierprozess benutzt und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, während das körnige, entwässerte, nicht chemisch reine Produkt zum Trocknen von Leimschichten im Woodburyprozess, zum Trockenhalten von Platinpapier bei dessen Aufbewahrung in Blechbüchsen u.s.w. dient.

Reines Chlorcalcium soll nicht alkalisch reagieren und weder mit gelbem Blutlaugensalz einen blauen noch mit Ammoniak einen rothbraunen, gallertigen Niederschlag geben (Eisengehalt).

Calciumhypochlorid (Chlorkalk, unterchlorigsaurer Kalk) $Ca(OCl)_2$, MG. = 142,8. Der Chlorkalk wird dargestellt, indem man einen

Strom von Chlorgas über frischbereiteten pulverigen Aetzkalk leitet. Lockere weisse an der Luft zerfliessliche Masse, welche sich in Wasser nur schwer löst und stark nach Chlor riecht. Chlorkalk wird in wässeriger Lösung als Bleichmittel für verschiedene Fasern, Papierstoff u.s.w. verwendet. In der Photographie dient Chlorkalk zum Ansatze von Goldtonbädern und zum Zerstören von Fixiernatron in den Waschwässern. Silberflecke lassen sich durch Behandeln mit Chlorkalk und Auswaschen mit Fixiernatronlösung und Wasser von den Fingern, von Geweben u. dgl. entfernen.

Calciumfluorid (Fluorcalcium) $CaFl_2$, MG. = 78, findet sich in der Natur als Flussspath in würfelförmigen, wasserklaren bis violett oder grüngefärbten Krystallen. Die ganz reinen Stücke werden zuweilen in der Optik zur Herstellung von Linsen und Prismen (wegen ihrer Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen) verwendet. Die unreinen Stücke dienen zur Herstellung von Fluorwasserstoff; im feinst gepulverten Zustande findet der Flussspath Verwendung zur Erhöhung der Lichtempfindlichkeit von Bromsilbergelatineplatten für die Röntgen'schen Strahlen (Winkelmann). Die lichtempfindliche Schicht der Platten, oder besser noch der „Films“, wird während der Belichtung mit einer Lage von Flussspathpulver in Kontakt gebracht, wodurch auch jene Röntgenstrahlen, welche die Schicht durchdrungen haben, indem sie in Fluoreszenzlicht umgesetzt werden, noch zur Wirkung gelangen und so der Effekt wesentlich gesteigert wird. Am besten wirkt grüner Flussspath (Eder und Valenta). An Stelle des Flussspathes dient auch gepulverter Scheelit (wolframsaurer Kalk).[1]

Calciumsulfid (Schwefelcalcium, Calciumsulfuret) CaS, MG. = 72. Bildet sich bei der Sodafabrikation nach Leblanc (Sodarückstände). Wird durch Glühen von Calciumoxyd in schwefliger Säure als farblose erdige Masse erhalten. Zersetzt sich in feuchter Luft in schweflige Säure, Calciumcarbonat und Calciumthiosulfat. Frischbereitetes Calciumsulfat leuchtet, wenn es in der Sonne belichtet und dann ins Dunkle gebracht wird. (Leuchsteine, Phosphore, Balmain's Leuchtfarbe).

Barium.

Symb. = Ba. AG. = 137,1 (137).

Findet sich in der Natur nicht im freien Zustande, sondern nur als Verbindung (Schwerspath, Witherit). Barium ist ein zweiwerthiges Element, seine löslichen flüchtigen Salze färben die Flamme olivegrün. Mit Sauerstoff existieren zwei Verbindungen, ein Oxyd, BaO und ein Superoxyd BaO_2. Das letztere wird zur Herstellung von Wasserstoffsuperoxyd benutzt. (Siehe S. 8).

Das Oxyd verbindet sich mit Wasser zu Bariumhydroxyd, (Aetzbaryt), $Ba(OH)_2$, welches in Form weisser, stark alkalisch reagierender wasserlöslicher Krystalle in den Handel gelangt.

Bariumnitrat (salpetersaurer Baryt) $Ba(NO_3)_2$, MG. = 261, ist ein aus kleinen farblosen Krystallen bestehendes Pulver, welches sich in 12 Thl. Wasser von Zimmertemperatur löst; in Alkohol ist es unlöslich.

[1]) Edison konstruierte einen Apparat „Fluoroskop“, in welchem er einen Schirm mit wolframsaurem Kalk überzogen zum Sichtbarmachen der „Röntgenbilder“ benutzt. Photogr. Corresp. 1896. (Siehe auch „Wolfram“ in diesem Buche).

Das Bariumnitrat dient in wässeriger Lösung (1 : 15) zum Nachweise der Schwefelsäure in silberhältigen Lösungen; es bildet sich ein weisser Niederschlag von Bariumsulfat, welcher in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist.

Bariumcarbonat (kohlensaurer Baryt, kohlensaures Barium) $BaCO_3$, MG. = 197, kommt in der Natur als Witherit vor, entsteht, wenn man zur Lösung eines Bariumsalzes kohlensaures Natron fügt; schwerer weisser Niederschlag, welcher in Wasser unlöslich ist.

Es wird bei der Herstellung von Goldtonbädern für purpurbraune Töne benutzt, wobei es die freie Säure des käuflichen Chlorgoldes sehr genau abstumpft, indem sich Bariumchlorid bildet.

Der Witherit ist ein sehr gutes Rohmaterial zur Herstellung von Chlorbarium.

Bariumsulfat (schwefelsaurer Baryt, Schwerspath, Permanentweiss, Blanc fixe, Barytweiss, Glanzweiss) $BaSO_4$, MG. = 233, wird durch Fällung eines löslichen Bariumsalzes mit Schwefelsäure oder einem Sulfalte erhalten.

Weisses krystallinisches Pulver in Wasser unlöslich, in verdünnten Säuren nur sehr schwer löslich.

Durch Versetzen einer Gelatinelösung, welche Chlorbarium gelöst enthält, mit äquivalenten Mengen von Natriumsulfat erhält man eine Emulsion, welche zur Herstellung von Mattscheiben und als Unterguss für Chlor- oder Bromsilbergelatineemulsion dient, um Platten für Diapositive, Stereoskopbilder u. dgl. zu erzeugen, welche ohne Mattscheibe verwendet werden können.

Das Bariumsulfat wird zur Herstellung von Druckfarben für die Zwecke des Licht- und Steindruckes verwendet, und kommt zu diesem Zwecke als Glanzweiss in den Handel. Das Glanzweiss ist ein äusserst feines schweres Pulver, welches in Hütchenform gebracht wird. Es besitzt weniger deckende Kraft als Bleiweiss, eignet sich aber sehr gut zur Herstellung von Mischfarben, da es von schwefelhältigen Farben nicht verändert wird.

Permanentweiss dient ferner zur Herstellung des Barytpapieres, das die Unterlage für die lichtempfindliche Schichte der modernen Emulsionspapiere bildet und zur Herstellung von Papieren mit sehr glatter glänzender Oberfläche, wie selbe für die Zwecke des Lichtdruckes sowie des Druckes von Autotypien benutzt werden.

Barytweiss für die Zwecke des Chromodruckes, insbesondere aber jenes, welches für Emulsionspapiere verwendet wird, soll frei von Sulfiden sein, was bei Barytweiss, das aus Schwerspath hergestellt wurde, nicht immer der Fall ist. Um zu erkennen, ob Sulfide vorhanden sind, genügt es, eine Probe mit Bleiacetatlösung zu schütteln, wobei keine Graufärbung eintreten darf.

Bariumchlorid (Chlorbarium) $BaCl_2$, MG. = 207,8. Wird durch Auflösen von Bariumcarbonat in Salzsäure und Eindampfen der Lösung zur Krystallisation in farblosen, luftbeständigen Krystallen $BaCl_2 + 2 H_2O$ erhalten, welche sich in 2,3 Thl. Wasser bei 15°C lösen, während es in absolutem Alkohol unlöslich ist. Es schmeckt salzig bitter und ist giftig.

Chlorbarium dient zum Nachweise der Schwefelsäure in Verbindungen, welche kein unlösliches Chlorid bilden, man löst die zu prüfende Substanz in Salzsäure, verdünnt mit Wasser und setzt einige Tropfen Chlorbariumlösung zu. Ein enstehender weisser Niederschlag deutet auf die Gegenwart von Schwefelsäure.

Gelatine löst sich in Bariumchloridlösungen, weshalb die Anwesenheit dieses Salzes in Gelatineemulsionen zu vermeiden ist, da sonst die Schichte sich in den Bädern leicht vom Glase ablöst. (Lumière).[1])

Bariumsulfid (Schwefelbarium) BaS, MG. = 169. Zum Zwecke der Darstellung dieses Körpeıs wird Schwerspathpulver mit Steinkohlenpech oder mit Kohlenpulver und Theer gemischt, geglüht, mit Wasser zu Cylindern geformt und zwischen Kohlenpulver geglüht. Durch Behandeln von Bariumsulfid mit Salzsäure erhält man Chlorbarium (Fabrikation aus Schwerspath). — Die Leuchtsteine, welche orangefarben phosphoreszieren, bestehen aus Schwefelbarium.

Strontium.

Symb. = Sr. AG. = 87,2.

Das Metall kommt nur in wenigen Mineralien (Strontianit, Cölestin) gebunden an Kohlensäure und Schwefelsäure in der Natur vor; seine Verbindungen werden analog den Bariumsalzen erhalten, sind meist farblos und färben, wenn sie wasserlöslich sind, die Flamme eines Bunsenbrenners oder die Weingeistflamme intensiv roth. Die Verbindungen des Strontiums sind mit jenen des Bariums isomorph, von denselben finden das Strontiumchlorid, -Bromid und -Jodid Anwendung in der Photographie.

Strontiumchlorid, Chlorstrontium $SrCl_2$, MG. = 158, wird aus dem in der Natur vorfindlichen Strontiumcarbonat (Strontianit) durch Lösen desselben in Salzsäure und Verdampfen der Lösung zur Krystallisation in farblosen hexagonalen Krystallen $SrCl_2 + 6\,H_2O$, MG. = 266,2 erhalten, welche sich in Wasser sehr leicht und leicht in Alkohol lösen. Das Salz giebt beim Erhitzen Wasser ab und geht in ein weisses hygroskopisches Pulver über (wasserfreies Salz).

Sowohl das krystalliserte als das wasserfreie Salz werden bei Herstellung von Chlorsilberkollodionemulsionen benutzt. 13,3 Thl. des ersteren entsprechen 7,9 Thln. des wasserfreien Salzes.

Strontiumbromid $SrBr_2 + 6\,H_2O$ farblose nadelförmige Krystalle welche beim Erhitzen das Krystallwasser abgeben und sich leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol lösen. Wird zur Herstellung von Kollodionemulsionen benutzt.

Strontiumjodid SrJ_2 kommt als wasserfreies Salz in unregelmässigen Stücken von gelblich weisser Farbe in den Handel. Es ist leicht in Wasser, sowie in Alkohol löslich und lichtempfindlich.

Man benutzt es als Jodierungssalz im nassen Kollodionverfahren es macht das Kollodion sehr empfindlich und giebt klare kontrastreiche Matrizen.

Die Sulfide des Calciums, Bariums und Strontiums, wie selbe durch Reduktion der Sulfate mit Kohle und durch Glühen der Carbonate mit Schwefel erhalten werden, besitzen die Eigenschaft in verschiedenem Lichte zu phosphoreszieren, wenn sie unter Beobachtung gewisser Vor-

[1]) Photogr. Corresp. 1890, S. 421.

schriftsmassregeln hergestellt werden. Durch Reduktion von Strontiumsulfat im Wasserstoffstrome erhält man intensiv grün, blau, violett und röthlich fluoreszierende Leuchtsteine. Auch durch Glühen der Carburete mit Schwefel werden Leuchtsteine erhalten. Die Leuchtfarbe, welche zur Belichtung der Bromsilbergelatineplatten im Warnerke'schen Sensitometer dient, besteht aus einem Gemische von Sulfiden, welches mittels eines Verdickungsmittels zwischen zwei Glasplatten eingekittet ist.

Glas.

Das Glas ist ein durch Schmelzen erhaltenes und erstarrtes amorphes Gemenge verschiedener Silikate in welchen zumeist Alkali- und Calciumsilikate die Hauptbestandtheile sind. Die im Handel vorfindlichen Glassorten lassen sich, wenn man die chemische Zusammensetzung als Eintheilungsgrund gelten lässt, in mehrere Gruppen bringen.

1) Kalium-Calciumglas (böhmisches Krystallglas) ist fast völlig farblos, äusserst streng flüssig, hart und gegenüber dem Einflusse von chemischen Agentien sehr widerstandsfähig. Es wird zur Erzeugung von Luxuswaaren, als Spiegelglas und für manche chemische Geräthe verwendet. Das englische Crownglas ist auch ein Kalikalkglas.

2) Natrium-Calciumglas (französisches Glas, Fensterglas) ist viel leichter schmelzbar, zeigt in dicken Schichten eine bläuliche Farbe; es wird zur Herstellung von Fensterscheiben, photographischen Platten, chemischen Geräthschaften u.s.w. verwendet.

3) Calcium-Bleiglas (Flintglas, Krystallglas, Bleiglas), leicht schmelzbar, von hohem Lichtbrechungsvermögen und wird deshalb zu optischen Zwecken und zu Luxusgegenständen verwendet, (Englisches Glas).

4) Grünes Glas (Bouteillenglas) ist ein Gemisch verschiedener Silikate und hat eine mehr oder weniger dunkelgrüne bis braune Farbe.

Gefärbte Gläser erhält man durch Zusatz von gewissen Metalloxyden zu den Glasflüssen.

Für photographische Zwecke werden rothe und gelbe Gläser als Dunkelkammerscheiben, sowie als Lichtfilter bei orthochromatischen Aufnahmen verwendet. Nicht jedes Glas eignet sich jedoch zu diesem Zwecke. Rothes Glas für Laternen und Dunkelzimmerfenster soll, wenn es für Bromsilbergelatineplatten bestimmt ist, nur orangegelbes und rothes Licht durchlassen und das grüne, blaue und violette Licht verschlucken. Dieser Anforderung entspricht das Kupferoxydulglas, nicht aber das Goldrubinglas, welches letztere für blau und violett ziemlich durchlässig ist. Als Gelbscheiben für photographische Prozesse (nasses Kollodionverfahren) eignen sich Combinationen von Silberüberfangglas mit gelbem Holzglas (Kohleglas), welche sich bezüglich ihrer Absorption im Hellblau und Ultraviolett ergänzen. Da, wo es sich um ein Dämpfen der Wirkung des blauen Lichtes handelt, bei orthochromatischen Aufnahmen, können Kohlengläser oder Silbergläser für sich benutzt werden.

Zur Prüfung solcher Gläser eignet sich ein kleines Taschenspektroskop. (S. „Spektralanalyse" in diesem Buche).

Für optische Zwecke wurden früher nur wenige Glassorten hergestellt, Crownglas mit einem Brechungsexponenten von 1,53 und Flintglas mit einem solchen von 1,6—1,8. Seit 1886 werden von den optischen

Instituten neue Gläser verwendet, welche von Schott und Genossen in Jena erzeugt werden, indem dieselben Borsäure, Phosphorsäure, Baryt, Zink u.s.w. als Zusatz bei Herstellung ihrer Glassätze verwenden. Dem Umstande, dass diese Gläser bezüglich der Lichtbrechung und Durchlässigkeit dem Konstrukteur von photographischen Objektiven einen weiteren Spielraum lassen, verdankt die photographische Optik den grossen Aufschwung, welchen sie in den letzten zehn Jahren genommen hat.

Zinkgruppe.

Magnesium, Zink, Cadmium.

Magnesium.

Symb. = Mg. AG. = 24,3.

Das Magnesium findet sich nicht im freien Zustande, jedoch sehr häufig gebunden an Kohlensäure (Magnesit, Dolomit), Kieselsäure (Meerschaum, Talk, Federweiss) als Sulfat in Mineralwässern etc. Es wird durch Elektrolyse von Chlormagnesium fabriksmässig dargestellt und in Form von Draht oder Band oder eines feinen Pulvers in den Handel gebracht. Das reine Magnesium ist ein silberweisses, sehr leichtes Metall (spez. Gew. 1,743), welches sich an der Luft bei Gegenwart von Feuchtigkeit langsam oxydiert. Es schmilzt, wenn es bei Luftabschluss erhitzt wird, und destilliert bei heller Rothglühhitze. Beim Erhitzen unter Luftzutritt verbrennt es mit blendend weissem, sehr aktinischem Lichte zu Magnesiumoxyd MgO.

Das Magnesiummetall findet wegen dieser Eigenschaft vielfach Anwendung als künstliche Lichtquelle in der Photographie zu Aufnahmen von Interieurs, in Bergwerken, Höhlen, sowie zu Momentaufnahmen von Gruppen etc. Zu letzterem Zwecke benutzt man Magnesiumpulver, welches entweder durch eine Flamme geblasen (Blitzlampen, Pustelicht) oder mit Sauerstoff leicht abgebenden Verbindungen, wie Kaliumpermanganat, -Chlorat, -Perchlorat, -Bichromat, Salpeter etc. vermengt, zur Entzündung gebracht wird (Explosivpulver, Blitzpulver). Ein häufiger Bestandtheil solcher Blitzpulvermischungen ist neben Kaliumchlorat auch Schwefelantimon; solche Mischungen dürfen nur in der Art bereitet werden, dass jeder Körper für sich gepulvert wird und dann erst das Vermischen mit einer Federfahne oder dergleichen vorsichtig erfolgt, da sonst leicht Explosionen auftreten können.

Ein einfaches, gutwirkendes Blitzpulver, welches durch Schlag nicht explodiert, besteht aus einer Mischung von 3 Thl. Kaliumhypermanganat mit 4 Thl. Magnesiumpulver. Dieses Blitzpulver besitzt bei Verwendung von Mengen bis 4 g eine Verbrennungsgeschwindigkeit von $^1/_{10}$ Sekunde. Für orthochromatische Aufnahmen wurden Gemische von Magnesiumpulver mit Bariumsuperoxyd (1 : 5) empfohlen.[1]) Magnesiumpulver wird auch für photographische Zwecke in Form von Blättern gepresst, welche

[1]) Photogr. Chron. 1894, S. 122.

man frei aufhängt und mittels einer Lunte oder dergl. entzündet (Blitzlichtfolien).[1])

Magnesiumoxyd (gebrannte Magnesia) MgO, MG. = 40,3, entsteht, wenn Magnesium verbrannt oder wenn das Carbonat geglüht wird (Magnesia usta). Weisses, lockeres Pulver, welches sich sehr schwer in Wasser löst, die Lösung reagiert alkalisch und enthält Magnesiumhydroxyd $Mg(OH)_2$, MG. = 58,3.

Magnesiumnitrat (salpetersaure Magnesia) $Mg(NO_3)_2 + 6 H_2O$, MG. = 256,3, ist ein ausserordentlich zerfliessliches Salz, welches auch in Alkohol leicht löslich ist. Es erhöht dem Silberbade zugesetzt (bis 12 %) die Haltbarkeit des Albuminpapieres (Monkhofen), welches aber bei grösserem Gehalte des Silberbades an Magnesiumnitrat sehr hygroskopisch wird.

Magnesiumcarbonat (kohlensaure Magnesia) $MgCO_3$, MG. = 84,3. Kommt in der Natur als Magnesit und mit Calciumcarbonat zusammen, mächtige Felsmassen bildend, als Dolomit vor. Durch Fällung von Bittersalz mit Natriumcarbonat wird es mit Magnesiumhydroxyd gemengt als lockeres Pulver (Magnesia alba) erhalten, das in der Photographie zum Neutralisieren von Goldbädern verwendet wird.

Magnesiumchlorid (Chlormagnesium) $MgCl_2 + 6 H_2O$, MG. = 203. Farblose, sehr zerfliessliche Krystalle. 1 Thl. des Salzes löst sich in 0,9 Thl. Wasser und 5 Thl. Alkohol bei 15° C. Die wässrige Lösung löst Chlorsilber. Dieselbe wurde von Liesegang als Fixierbad für Chlorsilberkopien empfohlen.[2]) Das Lösungvermögen ist jedoch, wie des Verfassers Untersuchungen (a. a. O.) gezeigt haben, ein sehr geringes; es lösen 100 Thl. einer 50 prozentigen Magnesiumchloridlösung bei 20° C. nur 0,5 Thl. Chlorsilber.

Magnesiumjodid MgJ_2, MG. = 277,3. Das Salz bildet braune zerfliessliche Krystalle und wurde früher als Jodierungssalz für Kollodion im nassen Verfahren angewandt, wird aber wegen seiner leichten Zersetzbarkeit heute nicht mehr verwendet.

Magnesiumsulfat (Bittersalz, schwefelsaure Magnesia) $MgSO_4 + 7 H_2O$, MG. = 246,3. Farblose Krystalle von bitterem Geschmacke, welche sich leicht in Wasser und Alkohol lösen; es findet sich in den natürlichen Bitterquellen, im Meerwasser u. a. a. O. Ein Zusatz dieses Salzes zum Entwickler soll das Kräuseln der Gelatineplatten verhindern.

Von den Silikaten des Magnesiums findet der Talk ($Mg_4Si_5O_{14}$) in der Photographie und den Reproduktionstechniken als Federweiss (Talkum) im feinst gepulverten Zustande Verwendung. In dieser Form stellt er ein zartes, lockeres weisses Pulver dar, welches sich fettig anfühlt und auf Glasplatten verrieben verhindert, dass eine nachher aufgegossene oder aufgequetschte Schichte von Gelatine nach dem Trocknen fest am Glase haftet. (Abziehbare Platten — Verwendung im Pigmentdruck — Hochglanz von Gelatinebildern durch Aufquetschen der Bilder auf Spiegelglas oder Ferrotypplatten, welche mit Talk abgerieben wurden.)

[1]) Allgem. Photogr. Ztg. 1896, S. 221.
[2]) Photogr. Arch. 1890, S. 76.

Zink.

Symb. = Zn. AG. = 65,1 (65).

Wird aus den in der Natur vorkommenden Erzen (Rothzinkerz, Galmey, Zinkblende) hüttenmännisch gewonnen, indem man dieselben an der Luft glüht (röstet) und das entstandene Zinkoxyd mit Kohle reduziert. Das Zink besitzt eine bläulichweisse Farbe, der Bruch des in Blöcken in den Handel gesetzten Zinks ist mehr oder weniger krystallinisch. Sein spez. Gew. ist = 6,9; erhitzt schmilzt es bei 433° C. und verdampft bei Rothglühhitze (Gewinnung aus Zinkoxyd und Kohle durch Destillation). Bei einer Temperatur von 130° C. wird das sonst spröde Zink geschmeidig, lässt sich zu Blech walzen, zu Draht ziehen, drücken und hämmern, während es bei einer Temperatur von etwas über 200° C. so spröde wird, dass es sich im Mörser zerstossen lässt. Gewalztes Zink, wie es für die Zwecke der Zinkätzung verwendet wird, hat einen sehr feinkörnigen und gleichmässigen Bruch und ein höheres spezifisches Gewicht (ca. 7,4), erhitzt man es aber über 150°, so ändert sich die Struktur (gleichgültig ob man nun die Platten rasch abkühlt oder sehr langsam) vollständig. Das Zink wird grobkrystallinisch und ist dann für die Zwecke der Zinkographie nicht mehr brauchbar (deshalb lässt sich der Kupferemailprozess nicht direkt auf Zink anwenden!).

Bei hoher Temperatur verbrennt das Zink mit grünlicher heller Flamme zu Zinkoxyd (Zinkfackeln). In verdünnten Säuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, ist es leicht löslich; bei Anwendung der ersteren wird Wasserstoff frei, weshalb man zur Zinkätzung verdünnte Salpetersäure verwendet (s. Seite 13). Kali- oder Natronlauge lösen Zink in der Wärme unter Wasserstoffentwicklung. Zink findet eine wichtige Verwendung in den photomechanischen Druckverfahren zur Herstellung von Clichées.

Das Zink, welches gewöhnlich im Handel vorkommt, enthält häufig Verunreinigungen von Schwefel, Arsen, Antimon, Kohle, Blei, Kupfer, Cadmium, Eisen, Mangan. Von diesen Verunreinigungen ist es in erster Linie die Kohle, sowie Arsen und Schwefel, und in zweiter Linie ein gewisser Prozentsatz an Blei, welcher bei Verwendung dieses Zinkes zu Zwecken der Zinkätzung schädlich wirkt. Man kann daher das gewöhnlich für technische Zwecke verwendete Zink nicht für zinkographische Arbeiten brauchen, sondern es muss dasselbe erst einer Reinigung unterzogen werden, welche in einem Umschmelzen desselben im Flammofen unter Umrühren, ohne oder mit Zusatz von Salmiak, besteht. Dabei wird die Kohle durch den Sauerstoff des sich bildenden Zinkoxydes oxydiert, wobei dieses wieder in Metall übergeht. Der Schwefel wird zu Schwefeldioxyd oxydiert. Das Zink wird nach der Reinigung in Formen gegossen und bei einer Temperatur, welche 100° nicht viel übersteigen darf, gewalzt, da bei dieser Temperatur das Zinkblech jene feinkörnige Struktur erhält, welche nothwendig ist, um gleichmässige Aetzungen zu erzielen. Kohlehältiges Zink zeigt, wenn man es mit einem Schabeisen abzieht und die blanke Fläche mit der Loupe untersucht, kleine Pünktchen und Plättchen von grauer Farbe, welche bei stärkerer Vergrösserung sich als kleine, Kohle und Asche führende Hohlräume erweisen. Solches Zink lässt sich mit Salpeter-

säure nur sehr ungleichmässig ätzen; die Aetzungen erhalten eine rauhe Oberfläche, infolge dessen drucken die Clichées sehr unrein.

Arsen und Schwefel machen das Zink brüchig. Ein geringer Bleigehalt wirkt nicht schädlich. Zink, welches ca. 1 % Blei enthält, lässt sich sehr gut mit verdünnter Salpetersäure ätzen, während ein grösserer Bleigehalt entschieden schlecht wirkt. Ob ein Zink schädliche Mengen von Blei enthält, erkennt man nach Angerer an der bläulichen Farbe und an dem Umstande, dass dasselbe auf der frischen Schabfläche, mit der Loupe betrachtet, bläuliche Flecken erkennen lässt.

Die Verwendung von Zink in dem photomechanischen Druckverfahren ist eine weitgehende. Man benutzt es zur Herstellung von Hochdruckplatten für die Buchdruckpresse (Chemigraphie — Autotypie), ferner als Ersatz des lithographischen Steines (Zinkflachdruck) und als Unterlage für die Kalksinterplatten.

Bei der Chemigraphie (Zinkotypie, Zinkhochätzung, Zinkographie) wird die betreffende Zeichnung vom Papier auf die Zinkplatte übertragen (umgedruckt) und dann diese Platte mit verdünnter Salpetersäure geätzt, wobei die nicht von der Zeichnung bedeckten Stellen vertieft werden, man erhält eine sogenannte Hochdruckplatte, d. i. eine Platte, welche in der Buchdruckpresse verwendet wird und bei welcher nur die ebenen, nicht aber die vertieften Stellen drucken. Wird die Uebertragung der Zeichnung, sei es nun ein Holzschnitt, Kupferstich oder dergl. statt durch die Hand des Zeichners mit Hülfe der Photographie ausgeführt, so bezeichnen wir das Verfahren als Photozinkographie (Photozinkotypie, Heliotypie). Halbtöne können auf diesem Wege wiedergegeben werden, wenn man das Bild bei der Aufnahme durch Einschaltung eines sogenannten „Rasters" vor die empfindliche Platte in eine Anzahl feiner Punkte zerlegt. Solche Raster, wie sie heute zu dem genannten Zwecke verwendet werden, bestehen aus zwei verkitteten, mit unter 90° gekreuzten Systemen paralleler Linien (100—200 auf den englischen Zoll) überzogenen Glasplatten, (Lewy's Kreuzraster). — Die photographische Aufnahme wird dann auf die Zinkplatte entweder indirekt oder direkt photographisch übertragen (s. Chromatphotographie) und mit verdünnter 2—5 %iger Salpetersäure geätzt. Als Aetzflüssigkeit für Zink wurde auch folgende Aetze empfohlen: Wasser (1000), Salpetersäure 40° (1200), Kochsalz (80), Holzessig (300). Diese Flüssigkeit wird auf 5—6° Be. mit Wasser verdünnt zur ersten Aetze verwendet, während die späteren Aetzungen mit doppelt so starker Säure erfolgen. Das Aetzen geschieht stufenweise; um ein Unterfressen der Striche oder Punkte zu vermeiden werden dieselben, nachdem die Säure eine Zeit hindurch gewirkt hat, mittels einer Harzschicht (erhalten durch Einwalzen des Clichées mit fetter Farbe, Einstauben mit Harzpulver und Erwärmen bis zum Schmelzen des Harzes) geschützt, dadurch wird die Wirkung der Säure auf das Vertiefen der Aetzung beschränkt.

Statt des lithographischen Steines findet die Zinkplatte entweder direkt (Zinkflachdruck) oder indirekt (Kalksinterplatten) Verwendung. Früher wurden für den Zinkflachdruck zumeist glatte, polierte Zinkplatten verwendet, welche jedoch schwer zu behandeln sind und wegen der nothwendigen, sorgfältigen Auswahl des Materiales von der präparierten Platte und von der Kalksinterplatte vollständig verdrängt worden sind. Das „Präparieren" der Zinkplatten geschieht durch Behandeln mit einer Flüssigkeit bestehend aus Wasser (1000 Thl.), kaltgesättigte Alaunlösung (200 Thl.) und Salpetersäure (12—20 Thl.) oder nach dem Anrauhen mittels des Sandstrahlgebläses durch Uebergiessen mit einer Alaun-Phosphorsäure- oder Alaun-Gerbsäure-Lösung. Das Bild wird auf die so behandelte Platte in der üblichen Weise übertragen, diese wird nach dem Gummieren mit einer Gummilösung, welche Gallussäure und Phosphorsäure enthält, analog dem lithographischen Stein geätzt und von derselben gedruckt.[1]) Kalksinterplatten sind dünne Zinkplatten, deren Oberfläche von einer aus verschiedenen Kalksalzen (hauptsächlich Calciumcarbonat) bestehenden porösen Schichte bedeckt ist. Die Behandlung derselben ist jener des lithographischen Steines sehr ähnlich. (Siehe Eder's Jahrb. f. 1889, S. 221 und f. 1890, S. 356).

[1]) Näheres siehe: G. Fritz, „Die Photolithographie." Verlag von W. Knapp, Halle a. S. 1894.

Bei der Gewinnung des Zinks durch Destillation wird als Nebenprodukt ein graues Pulver, der Zinkstaub, erhalten, welches aus metallischem Zink in sehr fein vertheiltem Zustande, gemischt mit Zinkoxyd, besteht, und als Anstrichfarbe sowie als Reduktionsmittel Verwendung findet. Der Zinkstaub reduziert Chlorsilber in Berührung mit Wasser rasch zu Metall, desgleichen Gold und Platinsalze, und eignet sich aus diesem Grunde sehr gut zur Ausfällung dieser Edelmetalle aus den flüssigen photographischen Rückständen. Bedingung zur völligen Ausfällung ist neutrale, höchstens schwach saure Lösung, die 5 fache Menge Zinkstaub, als man Edelmetall vermuthet, und gleichmässige Vertheilung des Zinkstaubes in der betreffenden, die Edelmetalle enthaltenden Flüssigkeit (Stiebel)[1].)

Zinkoxyd (Zinkweiss) ZnO, MG. = 81, weisses lockeres Pulver, entsteht beim Verbrennen von Zink an der Luft. Es färbt sich, wenn es erhitzt wird, citronengelb, beim Erkalten wird es wieder weiss.

Das Zinkoxyd wird sowohl zur Herstellung von Maler- und Anstrichfarben, als auch von Druckfarben für die Zwecke des Licht-, Stein- und Buchdruckes verwendet; als solche führt es die Bezeichnungen: Zinkweiss, Glanzweiss, Schneeweiss, und kommt in Form cylindrischer Stücke oder kleiner Hütchen in den Handel. Die Darstellung des Zinkweisses geschieht in der Weise, dass man geröstete Zinkerze mit Anthracitklein gemengt in geeigneten Oefen unter Luftzuführung erhitzt, wobei das durch die Kohle reduzierte Zink sofort in Zinkoxyd übergeführt wird, welches durch einen Luftstrom sammt der Asche weitergetragen wird, wobei man durch Anwendung geeigneter Trennungsvorrichtungen verschiedene Sorten Zinkweiss erhält. Das unter dem Namen Schneeweiss bekannte Produkt ist das beste und fast reines Zinkweiss. Zinkweiss erfordert die Anwendung geeigneter Firnisse, wenn es als Druckfarbe benutzt werden soll; es hat vor dem Bleiweiss, welches weit besser deckt, den Vortheil, dass es durch atmosphärische Einflüsse (H_2S-hältige Luft etc.) nicht verändert wird und sich mit schwefelhältigen Farben kombiniert verwenden lässt.

Gutes Zinkweiss für die Zwecke der Herstellung von Druckfarben muss sich in Essigsäure vollkommen lösen. In der Lösung entsteht durch Kalilauge ein weisser Niederschlag von Zinkhydroxyd $Zn(OH)_2$. Beim Befeuchten mit Schwefelammonium darf keine Bräunung des Pulvers eintreten (Eisen, Blei).

Zinkweiss-Gelatineemulsionen werden zum Ueberziehen von Kollodiondiapositiven (Eburneumprozess von F. M. Burgess[2]) benutzt, um denselben Aehnlichkeit mit Elfenbein- oder Opalglasbildern zu ertheilen. Statt des Zinkweiss kann auch Permanentweiss verwendet werden. (S. dieses).

Zinkcarbonat (kohlensaures Zink) $ZnCO_3$, MG. = 125. Wird mit Zinkhydroxyd $Zn(OH)_2$ gemengt als weisser Niederschlag erhalten, wenn man eine Lösung von Zinksulfat (Zinkvitriol $ZnSO_4 + 7 H_2O$, MG. = 287 entsteht beim Auflösen von Zink in Schwefelsäure) mit Sodalösung fällt. Dient als Surrogat für Zinkweiss, ferner in der Galvanostegie.

[1]) Eder's Jahrb. f. Photogr. für 1896.

[2]) Eder's Handb. d. Photogr. II. 1897. S. 349.

Zinkchlorid (Chlorzink) $ZnCl_2$, MG. = 135,8, ist ein weisser, sehr hygroskopischer Körper, sowohl in Wasser als in Alkohol sehr leicht löslich; es wird deshalb bei Herstellung von Chlorsilber-Kollodion-Auskopieremulsionen verwendet. (6,8 g des Salzes erfordern 17 g Silbernitrat zur Umsetzung in Chlorsilber.)

Zinkbromid (Bromzink) $ZnBr_2$, MG. = 224,6, ist eine weisse, sehr zerfliessliche Masse, welche lichtempfindlich ist. Es löst sich sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol, und dient zur Bereitung von Bromsilberkollodionemulsionen. (11,23 g des Salzes erfordern 17 g Silbernitrat zur Umsetzung in Bromsilber.)

Zinkjodid (Jodzink) ZnJ_2, MG. = 318, entsteht, wenn fein vertheiltes Zink mit Jod zusammengebracht wird. Zerfliessliche Krystalle, leicht zersetzlich, giebt mit Ammoniak die Verbindung $ZnJ_2 . 4 NH_3$, und bildet mit Jodalkalimetallen Doppelsalze.

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine neutrale Zinkacetatlösung erhält man einen weissen Niederschlag von Zinksulfid (Schwefelzink) ZnS. Ein Gemenge von Schwefelzink und Bariumsulfat wird statt Bleiweiss als deckende Druckfarbe verwendet (Zinkolith).

Cadmium.

Symb. = Cd. AG. = 111,7.

Findet sich häufig in Zinkerzen als Begleiter dieses Metalles und destilliert bei der Gewinnung des Zinks zuerst, da es flüchtiger als Zink ist. Weisses zähes Metall, spez. Gew. = 8,6. Die Salze des Cadmiums sind sehr luftbeständig und nicht hygroskopisch, jedoch ziemlich giftig; sie werden in der Photographie häufig verwendet. Das Cadmium verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu braunem Oxyd, CdO. Das Hydroxyd $Cd(OH)_2$ wird durch Fällen der Lösung eines Cadmiumsalzes mit Kalilauge erhalten.

Cadmiumnitrat (salpetersaures Cadmium) $Cd(NO_3)_2 + 4 H_2O$, MG. = 307,7, wird durch Auflösen des Metalles in Salpetersäure dargestellt; es ist farblos, sehr hygroskopisch, und wirkt im nassen Kollodionverfahren, wo es sich in den Silberbädern durch Umsetzung von Cadmiumjodid und Silbernitrat bildet, ungünstig, indem es das Zustandekommen dünner Negative zur Folge hat, wenn es sich in grösseren Mengen im Silberbad ansammelt.

Cadmiumchlorid (Chlorcadmium) $CdCl_2 + 2 H_2O$, MG. = 218,5, bildet farblose hygroskopische Krystalle, welche sich in Wasser und Alkohol leicht lösen. Cadmiumchlorid wurde zur Herstellung von Chlorsilberkollodion-Auskopieremulsionen empfohlen, seine Verwendung bietet aber keinen besonderen Vortheil. (10,92 g des Salzes erfordern 17 g Silbernitrat zur Umsetzung in Chlorid.)

Cadmiumbromid (Bromcadmium) $CdBr_2 + 4 H_2O$, MG. = 343,3, bildet sich, wenn Brom mit Cadmiumpulver und Wasser zusammengebracht wird. Weisse, nadelförmige Krystalle, welche an der Luft verwittern, bei 100° einen Theil und bei 200° alles Krystallwasser verlieren und sich dann unzersetzt sublimieren lassen, wobei perlmutterartig glänzende Schuppen erhalten werden, welche sehr beständig sind. Dieselben

kommen aber trotzdem nicht in den Handel. Das krystallisierte Salz ist (bei 15° C.) in 0,94 Thl. Wasser, in 3,4 Thl. absolutem Alkohol, in 250 Thl. Aether (D = 0,729) und in 16 Thl. Aether-Alkohol (1 : 1) löslich.

Das Cadmiumbromid dient bei Bereitung von photographischen Kollodien sowie Kollodionemulsionen, in welch letzterem Falle man sahnige Emulsionen erhält. (100 Thl. des Salzes erfordern 100 Thl. Silbernitrat zur Umsetzung in Bromsilber.)

Cadmiumjodid (Jodcadmium) CdJ_2, MG. = 364,7, wird durch Doppelumsetzung von Jodkalium mit Cadmiumsulfat gewonnen. Das entstandene Kaliumsulfat trennt man vom Jodcadmium durch Ausziehen des Verdampfrückstandes mit Alkohol. Farblose grosse Tafeln oder perlmutterartig glänzende Schuppen, welche sehr licht- und luftbeständig sind. 1 Thl. des Salzes löst sich nach Eder (bei 15° C.) in 1,13 Thl. Wasser, 0,98 Thl. absolutem Alkohol, 3—6 Thl. Aether (D = 0,729) und in 2 Thl. Aether-Alkohol.

Das Cadmiumjodid ist das haltbarste und am häufigsten angewendete Jodierungssalz. Es findet sich fast in allen Vorschriften zur Herstellung von Jodierungen und giebt die haltbarsten Kollodien. Es macht ebenso wie Cadmiumbromid das Kollodion dickflüssig, während Lithium-, Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalze es im Gegensatze dünnflüssig machen.

An der k. k. graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien sind folgende Jodierungen im Gebrauche: a) für Halbtonbilder KJ 7 g, NH_4J 3,2 g, NH_4Br 1,2 g in 175 ccm Alkohol gelöst; b) für Strichreproduktionen: CdJ_2 10 g, NH_4J 4 g und Alkohol 200 ccm. Behufs Herstellung von jodiertem Negativkollodion wird 1 Volumen Jodierung mit 3 Volumen 2 %igem Kollodion vermengt. Für sehr klare Negative werden bei Verwendung der Jodierung a) dem Kollodion pro Liter einige Tropfen Jodtinktur oder Salpetersäure zugefügt.

Verunreinigt ist das Cadmiumjodid zuweilen durch Zinkjodid, welches die Eigenschaft besitzt im Lichte Jod auszuscheiden, und das Kollodion deshalb bald roth färbt. Man kann diese Verunreinigung nachweisen, wenn man eine mit Salzsäure angesäuerte Probe des Salzes mit Schwefelwasserstoffwasser, bis es darnach riecht, versetzt, abfiltriert und das Filtrat mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt, wobei sich kein weisser Niederschlag bilden darf.

Cadmiumbromid und -Jodid bilden mit den Bromiden der Alkalien und des Ammoniums Doppelsalze, welche leicht in Alkohol löslich sind und von denen die beständigeren sehr gerne zur Herstellung von „Jodierungsflüssigkeiten" für Negativkollodion verwendet werden.[1])

Das einfach Kalium-Cadmiumbromid, $KBr.CdBr_2 + H_2O$, krystallisiert in leicht verwitternden säulenförmigen Krystallen, welche sich in 0,79 Thl. Wasser lösen, mit Alkohol oder Aether behandelt zerfällt das Salz.

Vierfach Kalium-Cadmiumbromid bildet rhomboedrische Krystalle, welche etwas schwer in Wasser löslich sind und sich gegen Alkohol und Aether analog dem vorigen Salze verhalten.

Einfach Natrium-Cadmiumbromid, $2NaBr \cdot 2CdBr_2 + 5H_2O$, ist luftbeständig; es löst sich in 1,40 Thl. Wasser, 3,7 Thl. Alkohol und in 190 Thl. Aether.

---

[1]) Siehe Eder's Handb. d. Photogr. II. Thl. 1897. S. 213.

Einfach Ammonium-Cadmiumbromid, $2\,NH_4Br \cdot 2\,CdBr_2 + H_2O$, wird durch Auflösen von 344 Thl. Cadmiumbromid und 98 Thl. Ammoniumbromid in Wasser und Verdampfen bis zur Krystallisation in sehr luftbeständigen farblosen Krystallen erhalten. Es löst sich in 0,73 Thl. Wasser, 5,3 Thl. Alkohol, 280 Thl. Aether und 24 Thl. Aether-Alkohol (1 : 1). Dieses Salz findet häufig Anwendung bei Herstellung von Negativkollodion.

Vierfach Ammonium-Cadmiumbromid, $4\,NH_4Br.CdBr_2$, ist ebenfalls luftbeständig, sehr leicht in Wasser löslich, zerfällt aber mit Alkohol und Aether.

Kalium-Cadmiumjodid, $KJ \cdot CdJ_2 + H_2O$, luftbeständige Krystalle, welche sich in 0,99 Thl. Wasser lösen.

Zweifach Kalium-Cadmiumjodid, $2\,KJ \cdot CdJ_2 + 2\,H_2O$, bildet luftbeständige Oktaeder, welche sich in 0,73 Thl. Wasser, 1,4 Thl. Alkohol und 24,5 Thl. Aether lösen.

Zweifach Natrium-Cadmiumjodid, $2\,NaJ \cdot CdJ_2 + 6\,H_2O$, zerfliessliche Nadeln, in 0,63 Thl. Wasser, 0,86 Thl. Alkohol und 10 Thl. Aether löslich.

Ammonium-Cadmiumjodide. Es finden sich zwei Salze, welche durch Krystallisierenlassen von Gemischen von Jodcadmium und Jodammonium in wässeriger Lösung erhalten werden: Das einfach Ammonium-Cadmiumjodid, $2\,NH_4J \cdot 2\,CdJ_2 + H_2O$, und das zweifach Ammonium-Cadmiumjodid, $2\,NH_4J \cdot CdJ_2 + 2\,H_2O$.

Das erstere Salz bildet farblose Nadeln und ist das beständigere. Das zweite krystallisiert in Würfeln und ist weniger beständig als das erstere, wird aber häufiger zur Herstellung von Jodierungen verwendet, da es sehr günstig auf die Empfindlichkeit des Kollodions wirkt (Eder). Beide Salze sind leicht in Wasser und Alkohol löslich. Es benöthigt ein Theil zur Lösung bei 15° C.: Wasser 0,90 bezw. 0,54 Thl., absoluten Alkohol 0,88 bezw. 0,70 Thl., Aether (D = 0,729) 2,4 bezw. 8,9 Thl.

Cadmiumsulfat (schwefelsaures Cadmium) $CdSO_4 + 4\,H_2O$ wird dargestellt durch Auflösen von Cadmium in einer mit etwas Salpetersäure versetzten verdünnten Schwefelsäure. Farblose Krystalle, leicht im Wasser löslich.

Cadmiumsulfid (Schwefelcadmium) CdS_2, MG. = 143,7. Wenn man in eine angesäuerte Lösung von Cadmiumsulfat Schwefelwasserstoff einleitet, entsteht ein intensiv gelber Niederschlag von Schwefelcadmium. (Unterschied von Zink, welches nicht gefällt wird). Das Cadmiumsulfid wird als Farbe unter dem Namen Cadmiumgelb (Jaune brillant) als Maler- und Druckfarbe für Stein- und Lichtdruck verwendet.

Man kennt eine orangegelbe und eine lichtgelbe Sorte, beide sind reines Cadmiumsulfid; die verschiedene Färbung hat ihre Ursache in der Art der Fällung des Cadmiumsulfates mit Schwefelnatrium, welches man in der Praxis zur Darstellung der Farbe benutzt.

Der Preis der Farbe ist ein verhältnismässig hoher; es wird deshalb häufig verfälscht und zwar wird Chromgelb und Bariumsulfat zur Fälschung benutzt.

Gruppe des Bleis.

Blei, Thallium.

Blei.

Symb. = Pb. AG. = 206,39 (206,4).

Findet sich in der Natur hauptsächlich als Schwefelblei im Bleiglanz. Es hat im reinen Zustande eine bläulichweisse Farbe, und einen schönen Metallglanz auf den frischen Schnittflächen, welcher jedoch rasch in ein mattes Grau (Bleigrau) übergeht, indem das Metall sich oxydiert (Bildung von Bleisuboxyd).

Blei ist sehr dehnbar, weich, schmilzt bei 334° C. und verdampft bei Weissgluth. Das Blei löst sich in Salpetersäure und Essigsäure. Von Salzsäure und noch mehr von Schwefelsäure wird es nur schwer angegriffen, da das entstandene Chlorblei resp. Bleisulfat ziemlich unlösliche Körper sind und das Blei, welches sich mit denselben überzieht, vor weiterer Einwirkung der Säure schützen. Das Blei ist ein zweiwerthiges Element, seine Salze sind meist unlöslich. Das Acetat und das Nitrat sind löslich, aus den Lösungen dieser Salze in Wasser wird durch gewisse Metalle (Eisen, Zink) metallisches Blei gefällt (Bleibaum). Die Lösungen der Bleisalze reagieren sauer und geben mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen, mit Chromaten einen gelben und mit Jodkalium einen gelben krystallinischen Niederschlag, während Schwefelsäure oder Sulfate die Bildung eines weissen Niederschlages von Bleisulfat bewirken.

Das Blei findet infolge seiner Weichheit Anwendung um Abdrucke von Pflanzentheilen behufs Herstellung von Druckformen (Auer's Naturselbstdruckverfahren); es dient ferner zur Herstellung der Druckformen in der Woodburytypie (siehe diese), sowie zur Fabrikation von verschiedenen in der Drucktechnik verwendeten Legierungen (Letternmetall, Stereotyplegierung) und zur Herstellung gewisser Farben (Chromgelb etc.).

Das Blei giebt mit Sauerstoff mehrere Verbindungen: das Bleisuboxyd Pb_2O, das Bleioxyd (Bleiglätte) PbO, die Mennige Pb_3O_4, das Bleidioxyd PbO_2.

Das Bleioxyd wird durch Erhitzen von Blei an der Luft als gelbes Pulver erhalten (Massicot[1]). Dasselbe schmilzt in der Hitze und liefert beim Erstarren röthlich glänzende Schuppen (Bleiglätte, Silberglätte). Bleioxyd färbt sich am Lichte bei Gegenwart von Sauerstoff allmählich dunkler, wird gelb, orange und braun (Schönbein), wobei Mennige Pb_3O_4 entsteht (Becquerel). Die Oxydation erfolgt bei Gegenwart von Alkali und im rothen Lichte rascher als im violetten (Levol, Davy).

Mennige (Minium) Pb_3O_4 wird durch Erhitzen bei viel Luftzutritt aus gemahlener Bleiglätte, erzeugt. Mennige ist ein orangerothes Pulver, welches beim Erhitzen in Sauerstoff und Bleidioxyd zerfällt. Die Mennige ist eine wichtige Farbe für die Zwecke des Stein- und Buchdruckes; sie wird direkt und mit rothen Theerfarbstoffen (Ponceau,

[1]) Dient unter dem Namen Neugelb, Königsgelb als Farbe.

Eosine, Erythrosine, Rose bengal) resp. deren Thonerdelacken vermengt (Antizinnober) verwendet. Antizinnober wird mit Schwefelammonium betupft braun (Unterschied von Zinnober). Minium wird auch zur Herstellung von Mischfarben benutzt. Beim Digerieren von Mennige mit verdünnter Salpetersäure entsteht Bleinitrat, und das in dieser Säure schwer lösliche Bleidioxyd (Bleisuperoxyd) bleibt als braunes Pulver zurück. $Pb_2O_3 + 2\,HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2O + PbO_2$. Bleisuperoxyd geht unter dem Einflusse des rothgelben Lichtes in Bleioxyd über. Die Oxyde des Bleis werden in der Glasfabrikation zur Herstellung der Bleigläser (siehe Gläser), sowie zur Herstellung von Glasuren für Thongefässe (Bleiglasuren) und von Porzellanfarben verwendet.

Bleinitrat (salpetersaures Blei) $Pb(NO_3)_2$, MG. = 330,4, wird durch Auflösen von Bleiglätte in Salpetersäure und Eindampfen der Lösung zur Krystallisation in Form von farblosen Krystallen, welche sich in 8 Theilen kalten Wassers lösen, erhalten.

Bleinitrat wird in der Photographie als Zusatz zu Tonfixierbädern verwendet, ferner als Zusatz zum Entwickler im nassen Kollodionverfahren (Volkmer[1]); als Zusatz zum Silberbade im nassen Kollodionverfahren soll es die Empfindlichkeit der Platten erhöhen (?). Die sehr ausgiebige, von Eder und Tóth empfohlene Bleiverstärkung von Kollodionnegativen besteht darin, dass man das fixierte und gewaschene Negativ in einer Lösung von Bleinitrat (4), Ferricyankalium (6) und Wasser (100) badet, bis es durch und durch gelblichweiss geworden ist. Das Bild besteht nun aus Ferrocyansilber und Ferrocyanblei; es wird gut gewaschen, mit verdünnter Essigsäure (1 : 1) übergossen, abermals gewaschen und nun entweder mit verdünntem Schwefelammonium (1 : 3) oder mit Kaliumchromatlösung (1 : 10) behandelt; im ersten Falle erhält man ein schwarzes, aus Silber- und Bleisulfid bestehendes, im letzteren Falle ein gelbes, Bleichromat hältiges Bild, welches bedeutend kräftiger ist.

Das Bleinitrat kann man sich auch durch Ersetzung beider OH-Gruppen im Bleihydroxyd $Pb(OH)_2$ durch den Säurerest NO_3 entstanden denken. Wird nur eine OH-Gruppe in der Weise ersetzt, so erhält man ein Salz mit basischen Eigenschaften: $Pb<^{OH}_{NO_3}$. Wir nennen solche Salze, bei denen die basische Natur dann überwiegt: basische Salze.

Bleicarbonate. Das Salz $PbCO_3$, MG. = 266,4 wird aus Bleisalzlösungen durch Ammoniumcarbonat als weisser krystallinischer Niederschlag gefällt, welcher in Wasser nur sehr schwer löslich ist. Kalium- oder Natriumcarbonat fällen aus Bleisalzlösungen ein basisches Bleicarbonat $2\,CO_3Pb \cdot Pb(OH)_2$, welches als Bleiweiss (Kremserweiss, Schneeweiss, Venetianerweiss, Hamburgerweiss, Holländerweiss) zur Herstellung von Druckfarben für Stein- und Lichtdruck dient.

Zur Darstellung von Bleiweiss sind gegenwärtig drei Methoden in Anwendung: 1. Das französische Verfahren; dasselbe besteht darin, dass eine Lösung von basischem Bleiacetat mit Kohlendioxyd gefällt wird. 2. Das holländische Verfahren, bei welchem Bleiplatten der Einwirkung von Essigsäuredämpfen in Thongefässen, welche mit Mist

[1]) 350 Thl. Eisenvitriollösung 1 : 10 und 70 „ Eisessig } und { 22 Thl. Bleinitrat, 350 „ Wasser,
mischen, filtrieren und mit 350—700 Thl. Wasser verdünnen.

oder gebrauchter Lohe bedeckt sind, ausgesetzt werden. Es entsteht Bleiacetat, welches unter dem Einflusse der bei der Verwesung des Mistes entstehenden Kohlensäure in Bleicarbonat übergeht. 3. Das deutsche Verfahren, welches darin besteht, dass man Bleiplatten den Dämpfen von Essigsäure und Wasser aussetzt und gleichzeitig Luft und Kohlendioxyd einwirken lässt.

Der Werth der Farbe, welche in Form von Hütchen, cylindrischen Stücken, sowie als Pulver in den Handel kommt, hängt von der deckenden Kraft ab, welche aber nur wenig von der Zusammensetzung beeinflusst wird, sondern mit der physikalischen Beschaffenheit der Niederschläge zusammenhängt. Das Bleiweiss wird um so mehr Deckkraft zeigen, je dichter und feinkörniger es ist. — Krystallinisches Bleiweiss ist stets wenig deckend. Die deutsche Methode liefert eine gut deckende Farbe, welche ein reineres Weiss als das holländische Produkt besitzt, indem es frei von Schwefelblei ist, das bei der Darstellung der letzteren Sorte durch Einwirkung des aus dem Pferdemiste etc. sich bildenden Schwefelwasserstoffes entsteht.

Die Handelssorten von Bleiweiss enthalten meist grössere oder geringere Mengen von Bariumsulfat (Permanentweiss), so ist z. B. das Venetianer (Genueser) Weiss ein Gemenge von gleichen Theilen Bleiweiss und Permanentweiss; im Hamburger Weiss herrscht das letztere vor. Viele Bleiweisssorten enthalten Zinkweiss, einige auch kohlensauren Kalk und Thon. Eine einfache Probe Bleiweiss auf seine Reinheit zu prüfen, ist von Storer angegeben worden. Vorerst bestimmt man den Glühverlust, welcher bei reinen Sorten von Bleiweiss 13—16 % betragen soll. Die Gegenwart von Baryt und Zinkweiss drückt diesen Prozentsatz herab, Calciumcarbonat würde ihn erhöhen. Man prüft das fragliche Präparat weiter, indem man eine Probe mit verdünnter Salpetersäure behandelt: Rückstand: Bariumsulfat, Thon. Die Lösung filtriert man ab, verdünnt sie stark mit Wasser und fügt soviel Schwefelwasserstoffwasser hinzu, bis die Flüssigkeit deutlich darnach riecht. Der Niederschlag wird abfiltriert; das Filtrat darf, mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt, keinen weissen Niederschlag geben, ebensowenig mit oxalsaurem Ammoniak. Der erstere Niederschlag würde auf Zink oder Thonerde, der letztere auf die Gegenwart von Kalk deuten. Als Surrogat für Bleiweiss wurde u. a. das Antimonoxyd empfohlen, welches als Druckfarbe von Schwefelwasserstoff nicht verändert wird. Auch Bleioxychloride, sollen als Ersatz für Bleiweiss dienen (Pattinsons Bleiweiss), doch fehlt diesen Surrogaten die deckende Kraft des Bleiweisses.

Zur Herstellung von Druckfarben können nur die besten Sorten Bleiweiss verwendet werden. Zum Überdrucken auf Farben, welche Schwefel enthalten, darf es (wegen der Bildung von schwarzem Schwefelblei) nicht benutzt werden.

Bleichlorid (Chlorblei) $PbCl_2$, MG. = 277,2, entsteht als schwer löslicher weisser Niederschlag, wenn man zur Auflösung eines Bleisalzes Salzsäure oder ein Chlorid fügt.

Bleibromid $PbBr_2$, weisse schwere Krystalle. Das Salz ist lichtempfindlich, indem es sich unter Abgabe von Brom zersetzt, wobei es auch nachdunkelt (R. S. Norris[1]).

Bleijodid (Jodblei) PbJ_2, MG. = 459,4, erhält man als gelbes krystallinisches Pulver, wenn man eine Bleinitratlösung warm mit Jodkalium fällt. Dieses Salz wird vom Lichte bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit unter Bildung von Bleioxyd und Auftreten von freiem Jod zersetzt. Bei Gegenwart von Stärkekleister färbt sich derselbe infolge Bildung von Jodstärke blau. (Schönbein). Diese Reaktion wurde wiederholt von verschiedenen Autoren (Roussin) zur Herstellung von Bildern benutzt, welche natürlich nichts weniger als haltbar sind.[2])

Bleisulfat (schwefelsaures Blei) $PbSO_4$, MG. = 302,4, fällt als krystallinischer Niederschlag, wenn Bleisalzlösungen mit Schwefelsäure versetzt werden.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. Bd. 17, S. 189.

[2]) Siehe Eder's Jahrb. f. 1892, S. 442 u. 1893, S. 485.

Bleithiosulfat (unterschwefligsaures Blei) PbS_2O_3, MG. = 318,4. Wenn man ein Bleisalz in wässriger Lösung mit Natriumthiosulfatlösung zusammenbringt, so entsteht anfangs ein weisser Niederschlag von PbS_2O_3, welcher sich jedoch im Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auflöst:

$$Pb(NO_3)_2 + Na_2S_2O_3 = PbS_2O_3 + 2\,NaNO_3$$
$$PbS_2O_3 + 2\,Na_2S_2O_3 = PbS_2O_3 \cdot 2\,Na_2S_2O_3,$$

indem sich das lösliche Doppelsalz: $PbS_2O_3 \cdot 2\,Na_2S_2O_3$ bildet. Die Lösung dieses Salzes wirkt auf manche Chlorsilberemulsionspapierkopien tonend (Bleitonfixierbad ohne Gold). Der hierbei stattfindende Vorgang besteht hauptsächlich in der durch langsame Zersetzung des Bleithiosulfates nach der Gleichung: $PbS_2O_3 + H_2O = PbS + H_2SO_4$ erfolgenden Bildung von Schwefelblei und Schwefelsäure, welche letztere das Fixiernatron unter Schwefelabscheidung zersetzt und dadurch die Bildung von Schwefelsilber veranlasst.

Bleisulfid (Schwefelblei) PbS, MG. = 238,4, schwarzer Niederschlag, in verdünnter Säure unlöslich, entsteht, wenn Schwefelwasserstoff, Alkalisulfide oder Schwefel in statu nascendi auf Bleisalze wirken. Lösungen von Bleithiosulfat in Natriumthiosulfatlösung scheiden beim Stehen an der Luft Schwefelblei ab. Dünne Schichten von Schwefelblei werden im Lichte rasch in Bleisulfat umgesetzt (Schönbein).

Thallium.

Symb. = Tl. AG. = 203,7.

Es ist ein selten vorkommendes, dem Blei in mancher Beziehung ähnliches Element, dessen Verbindungen sehr giftig sind und die Flamme grün färben; es schmilzt bei 290° und oxydiert sich rasch an der Luft. Die Salze des Thalliums sind jenen des Bleis sehr ähnlich; auch gegen das Licht verhalten sich die Thalliumsalze den Bleisalzen ähnlich. Die Verbindungen des Thalliums finden in der Glasfabrikation zur Herstellung eines das Licht stärker als Bleiglas brechenden Glases Verwendung.

Gruppe des Silbers.

Kupfer, Quecksilber, Silber.

Kupfer.

Symb. = Cu. AG. = 63,44 (63,4).

Das Kupfer kommt sowohl gediegen, als in Verbindung mit anderen Elementen in der Natur vor, die wichtigsten Kupfererze sind: Kupferkies $Cu_2S + Fe_2S_3$, Kupferglanz Cu_2S, Malachit $Cu_2(OH)_2CO_3$ und Rothkupfererz Cu_2O.

Das Kupfer wird rein erhalten, wenn man Kupferoxyd im Wasserstoffstrome glüht oder ein lösliches Kupfersalz durch den elektrischen Strom zerlegt (s. Seite 40). Im Grossen wird das meiste Kupfer aus

dem Kupferkies durch mehrere Röst- nnd Schmelzprozesse gewonnen. Es besitzt eine eigenthümliche rothe Farbe, ist sehr dehnbar und zähe. Es hat das spez. Gew. = 8,93, schmilzt bei etwas über 1000° C. und seine flüchtigen Verbindungen färben die Flamme grün. Kupfer ist ein sehr guter Leiter für Elektrizität und Wärme. Aus seinen wasserlöslichen Salzen wird es durch einige andere Metalle z. B. Eisen gefällt. Es lässt sich mit verschiedenen anderen Metallen leicht legieren und seine Legierungen finden in der Industrie vielfache Anwendung. Solche Legierungen sind Messing, Tomback (Zn, Cu) Glockenspeise, antike Bronce, Kanonenmetall (Cu, Sn) Aluminiumbronce (goldähnliche Legierung aus Cu und 5—12% Al), Moderne Bronce (Cu, Zn, Sn) Britanniametall (Cu, Sn, Sb) Argentan, Neusilber (Cu, Zn, Ni).

In der Drucktechnik wird sowohl das reine Kupfer (Kupferdruckverfahren) als auch Messing zur Herstellung von Druckplatten verwendet. (S. Seite 39).

Bezüglich der galvanoplastischen Herstellung von Druckplatten soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass man bei galvanoplastischen Arbeiten, welche die Herstellung von Druckplatten zum Zwecke haben, je nach den angestrebten physikalischen Eigenschaften des niederzuschlagenden Kupfers verschiedene Stromdichten pro qdm bei einer Klemmenspannung von 2,5—5 Volt anwendet. Eine Stromdichte von ca. 0,6 Ampère liefert ein zähes aber weiches Metall, eine solche von ca. 2,5 Ampère ein sehr festes hartes Kupfer. v. Hübl empfiehlt zur Erzeugung heliographischer Platten wie zur Vervielfältigung derselben die Verwendung einer Stromdichte von ca. 1,3 Ampère und ein 20%iges mit 3% Schwefelsäure angesäuertes Bad von Kupfervitriol.

Kupfer in Form gewalzter Platten wird für die Zwecke der Heliogravüre und des Kupferemailverfahrens verwendet. Von solchen Platten verlangt man, dass das Kupfer grosse Zähigkeit und Festigkeit, sowie genügende Homogenität besitze, welchen Anforderungen durchaus nicht alle Sorten von Kupfer entsprechen. Sehr gut geeignet ist hierzu das amerikanische Kupfer; auch das schwedische Rosettenkupfer ist für die Herstellung solcher Platten ein gutes Rohmaterial.

Um das Kupfer auf seine Verwendbarkeit zu Zwecken der Heliogravüre zu prüfen, ätzt man eine Platte mit einem geeigneten Aetzmittel (s. u.). Die Oberfläche darf bei mässiger Vergrösserung keine starken Poren, sowie keine Blasen, Flecken oder Adern zeigen.

Kupfer wird von Salpetersäure, chlorhältiger Salzsäure (ein Gemisch von 300 Thl. Salzsäure, 180 Thl. Kaliumchlorat und 450 Thl. Wasser wird als Aetzwasser für die Zwecke der Radierung von V. Jasper[1]) empfohlen) und Eisenchloridlösungen angegriffen. Die Letzteren dienen als Aetzmittel im Kupferemailverfahren und in der Heliogravüre. Es geht dabei die Aetzung nach folgender Gleichung vor sich: $2\,Cu + Fe_2\,Cl_6 = Cu_2\,Cl_2 + 2\,Fe\,Cl_2$, die Lösung wirkt bei Heliogravüre um so kräftiger, je verdünnter dieselbe ist. Man verwendet zu Zwecken der Heliogravüre gewöhnlich mehrere Lösungen, während man für den Kupferemailprozess (Siehe diesen) eine Eisenchloridlösung von 35—38° Be be-

[1]) Photogr. Corresp. 1889, S. 287.

nutzt. Auch Kupferchloridlösungen ätzen Kupferplatten, wobei schwerlösliches Kupferchlorür entsteht.

Zum Aetzen von Messingplatten, welche heute wegen ihrer grösseren Härte und Zähigkeit gerne zur Herstellung von Hochdruckplatten (Emailprozess) benutzt werden, ist Eisenchlorid das geeignetste Aetzmittel. Man benutzt hierzu am besten ziemlich konzentrierte Lösungen z. B. 40^0 Be.

Aetzungen auf Messing werden auch zum Zwecke der Erzeugung von Prägestöcken für Golddruck auf Bucheinbänden u. s. w. vorgenommen. In diesem Falle benutzt man als Deckung Asphalt und ätzt mit kräftigen Aetzmitteln z. B. entsprechend verdünnten Lösungen von Königswasser, denen man Kaliumchlorat beifügt, da rasch tief geätzt werden soll.

Das Kupfer giebt mit Sauerstoff zwei Verbindungen, das Cuprooxyd Cu_2O und das Cuprioxyd CuO. Das Kupfer tritt also einwerthig und zweiwerthig auf; will man an der Zweiwerthigkeit des Kupfers festhalten, so kann man in den Cuproverbindungen das Doppelatom

Cu —
|
Cu —

, welches zweiwerthig ist, da eine Valenz durch Cu selbst gebunden erscheint, und in den Cupriverbindungen das einfache Atom Cu = annehmen.

Cuproverbindungen.

Cuprooxyd (Kupferoxydul). Cu_2O, MG. = 142,8. Wird durch Kochen von Kupfersulfatlösung mit Traubenzucker und Aetzkali als rothes Pulver erhalten. Es bildet sich auch, wenn blankes Kupfer an der Luft erhitzt wird, wobei sich dasselbe Anfangs lachsroth färbt, während in einem späteren Stadium, wenn die Platte glühend geworden ist, sich ein abblätternder schwarzgrauer Beschlag (Kupferhammer schlag) bildet.

Das Cuprooxyd ist löslich in verdünnten Sauerstoffsäuren. In Ammoniak ist es bei Luftausschluss zu einer farblosen Flüssigkeit löslich, welche Kupferoxydulammoniak enthält; bei Luftzutritt färbt sich die Lösung blau, wird aber bei Gegenwart von Kupfer und Luftabschluss wieder farblos. Carey Lea[1]) verwendete 1877 eine Lösung von Kupferoxydulammoniak zum Entwickeln von Chlorsilberbildern auf Papier.

Cuprooxyd färbt Glasflüsse prachtvoll rubinroth, bei Luftzutritt grün. Die rothen Kupfergläser (Kupferrubin) werden zu Dunkelkammerscheiben verwendet. Die Cuprosalze welche sich vom Kupferoxydul ableiten, sind zumeist nur wenig gefärbt und färben sich an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff rasch grün oder blau. Kalilauge fällt aus ihren Lösungen gelbes Cuprohydroxyd $Cu_2(OH)_2$, Ferrocyankalium giebt einen weissen an der Luft braunwerdenden Niederschlag.

Cuprochlorid (Kupferchlorür). Cu_2Cl_2, MG. = 197,6. Entsteht, wenn blankes Kupfer mit einer Kupferchloridlösung in Berührung kommt (s. S. 81). Die braune Lösung giebt beim Verdünnen mit Wasser einen weissen Niederschlag von Cu_2Cl_2. Derselbe wird an der Luft

[1]) Eders Handb. d. Photogr., III. Thl., 1890, S. 139.

rasch grün, indem ein basisches Salz entsteht; er löst sich leicht in Salzsäure und Ammoniak, sehr schwer in Wasser und ist lichtempfindlich. Cuprochlorid färbt sich im feuchten Zustande im Lichte violett bis schwarz braun (A. Vogel), was wahrscheinlich von der Bildung eines Oxychlorüres herrühren dürfte (Wöhler).

Setzt man eine, am besten vorher bis zur Gelbfärbung erwärmte und dann erkalten gelassene Kupferplatte der Einwirkung von Salzsäuredämpfen aus oder taucht man sie in saure Kupferchloridlösung, so wird sie lichtempfindlich (Becquerel). Bilder auf solchen Platten lassen sich nicht fixieren. Man versuchte vor einigen Jahren schwache Kopien auf chlorierten Kupferplatten als Vorlage beim Gravieren und Stechen in Kupfer zu verwenden (Eder).

Cuprobromid (Kupferbromür). $Cu_2\,Br_2$, MG. = 286,4 weiss, unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Bromwasser und Salzsäure; es entsteht, wenn Kupfer der Wirkung von Bromdämpfen ausgesetzt wird. Kupferplatten welche durch Eintauchen in Cupribromid-Ferribromidlösungen oder Bromwasser eine dünne Schichte von Cuprobromid erhalten haben, geben unter einem Negative belichtet ein Bild, das sich mit Kochsalz- oder Fixiernatronlösung fixieren lässt.

Cuprobromid setzt sich mit wässeriger Silbernitratlösung nach der Gleichung:

$$Cu_2\,Br_2 + 4\,Ag\,NO_3 = 2\,Ag\,Br + 2\,Ag + 2\,Cu(NO_3)_2$$

um (Verwendung dieses Verhaltens siehe S. 83).

Cuprojodid (Kupferjodür). $Cu_2\,J_2$, MG. = 379,8. Entsteht, wenn Kupfer mit Jod in Berührung kommt. Setzt man eine blanke Kupferplatte der Einwirkung von Joddämpfen aus, so wird sie lichtempfindlich, Kopien auf solchen Platten lassen sich nicht fixieren.

Cuprosulfid (Kupfersulfür). $Cu_2\,S$, MG. = 158,8. In der Natur als Kupferglanz, entsteht beim Glühen von Kupfer mit dem vierten Theile Schwefel. Es setzt sich mit Silbernitrat in Kupfernitrat, Silbersulfid und Silber um.

Cupriverbindungen.

Cuprioxyd (Kupferoxyd) CuO, MG. = 79,4 wird durch Erhitzen von Cuprinitrat als schwarzes Pulver erhalten.

Wenn man eine Lösung von Cuprisulfat in Wasser mit verdünnter Kalilauge fällt, erhält man einen blauen Niederschlag von Cuprihydroxyd $Cu(OH)_2$, derselbe geht beim Kochen in CuO über. Durch Auflösen von $Cu(OH)_2$ in Ammoniak erhält man eine tiefblaue Flüssigkeit (Kupferoxydammoniak), welche die Eigenschaft Cellulose aufquellen zu machen und zu lösen besitzt.

Cuprinitrat (Kupfernitrat, salpetersaures Kupfer $Cu(NO_3)_2 + 6\,H_2O$, MG. = 295,4 wird durch Auflösen von Kupfer oder Kupferoxyd in Salpetersäure erhalten.

Es krystallisiert in grossen blauen Krystallen, welche sehr zerfliesslich sind, sich leicht in Wasser uud Alkohol lösen. Beim Erhitzen giebt das Salz erst basisches Kupfernitrat und dann Kupferoxyd.

In der Photographie wird es zuweilen bei Bereitung von Silberbädern zum Sensibilisieren von Albuminpapier als Zusatz verwendet z. B. Silbernitrat

80, Kupfernitrat 10, Wasser 1000 Thl. Das Bad giebt haltbarere Papiere und soll sich selbst besser halten. Cuprinitrat dient ferner zur Herstellung von gewissen Farben, welche in der Drucktechnik Verwendung finden.

Cupricarbonate. Das neutrale Salz, $CuCO_3$, MG. = 123,4 ist nicht bekannt, dagegen erhält man durch Fällen einer Kupfervitriollösung mit Soda oder Pottasche einen grünen Niederschlag von basischem Kupfercarbonat $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, welche Verbindung sich in der Natur als Mineral (Malachit) findet. Das basische Kupfercarbonat findet Verwendung in der Galvanostegie (Messingbäder) und bei Herstellung von Kupferfarben (Berggrün).

Cuprichlorid (Kupferchlorid, Chlorkupfer) $CuCl_2 + 2\,H_2O$, MG. = 170,2. Wird dargestellt durch Auflösen von Kupferoxyd in Salzsäure und Eindampfen der Lösung zur Krystallisation. Grüne nadelförmige Krystalle, welche sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Es bildet sich durch Umsetzung von Kupfersulfat mit verschiedenen Chloriden. Das Kupferchlorid findet vielfach Anwendung in der Photographie. Eine alkoholische Kupferchloridlösung zersetzt sich im Lichte unter Bildung von Kupferchlorür. Obernetters Kopierprozess mit Kupfersalzen besteht darin, dass ein mit Kupferchlorid, Eisenchlorid und Salzsäure präpariertes Papier unter einem Negative belichtet wird. Es bildet sich an den vom Lichte getroffenen Stellen Eisenchlorür, welches das Kupferchlorid zu Kupferchlorür reduziert, sodass beim Baden des Papieres in einer Rhodankaliumlösung an diesen Stellen Kupferrhodanür gebildet wird, welches durch Einwirkung von Ferricyankalium in rothes Ferrocyankupfer verwandelt wird.

Kupferchlorid wird in wässeriger Lösung als Abschwächer für Bromsilbergelatinenegative benutzt. Die Negative nehmen beim Behandeln mit einer ca. 1%igen Lösung von Kupferchlorid eine weisse Farbe an, indem an der Oberfläche Chlorsilber gebildet wird; dieses wird durch Fixieren entfernt und so das Bild abgeschwächt. Zu diesem Zwecke eignen sich auch Mischungen von Kupfervitriol (120) mit Kochsalz (360) in Wasser (1500) gelöst, welche 1:10 verdünnt angewendet werden, und in denen das Kochsalz die Aufgabe hat, das Kupfersulfat in Chlorid umzusetzen, sowie als Fixiermittel (Lösungsmittel für Chlorsilber und für das entstandene Cuprochlorid) zu wirken.

Basisches Kupferchlorid dient als Braunschweigergrün zur Bereitung von Druckfarben.

Cupribromid (Kupferbromid, Bromkupfer). $CuBr_2$, MG. = 223 entsteht, wenn Kupfersulfat mit einem Bromid in wässeriger Lösung versetzt wird. Es wird als „Verstärker“ für Kollodionnegative in der Reproduktionsphotographie benutzt. Die Negative werden nach dem Fixieren und Waschen in der Lösung gebleicht, wobei sich Cuprobromid nach der Gleichung:

$$Ag_2 + 2\,CuBr_2 = 2\,AgBr + Cu_2Br_2$$

bildet und dann mit verdünntem Pyrogallol-Ammoniakentwickler oder Silbernitratlösung behandelt, wodurch ein braunes resp. grauschwarzes Bild erhalten wird.[1]

[1] Die Verstärkung mit Silbernitratlösung gelingt nur dann gut, wenn das gebleichte Negativ noch feucht mit der Silberlösung behandelt wird, da sich das Cuprobromid an der Luft rasch oxydiert.

Cuprijodid (Kupferjodid, Jodkupfer). CuJ_2, MG. = 316,4, ist im freien Zustande nicht bekannt, da es beim Entstehen sofort in Cuprojodid und Jod zerfällt.

Cuprisulfat (Kupfersulfat, schwefelsaures Kupfer) $CuSO_4 + 5 H_2O$, MG. = 249,5, grosse blaue Krystalle, welche als Kupfervitriol bekannt sind und durch Auflösen von Kupferhammerschlag oder geröstetem Kupferkies in Schwefelsäure fabrikmässig erzeugt werden. Beim Erhitzen verliert das Kupfersulfat sein Krystallwasser und verwandelt sich in ein weisses Pulver, welches das Bestreben hat, Wasser anzuziehen und in Folge dessen zum Entwässern von wasserhältigen Flüssigkeiten (Herstellung von absolutem Alkohol) benutzt wird. Kupfervitriol löst sich in Wasser (1 Thl. in ca. 40 Thl. von 15°C). Die Lösung setzt sich mit Eisen in der Weise um, dass Eisenvitriol und Wasser entstehen: $CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu$ (Gewinnung des Kupfers aus kupfervitriolhältigen, sogenannten Cementwässern als Cementkupfer). Versetzt man eine Kupfervitriollösung mit Ammoniak, so entsteht Anfangs ein Niederschlag von Cuprihydroxyd $Cu(OH)_2$, welcher sich im Ueberschusse von Ammoniak zu einer tiefblauen Flüssigkeit löst, diese Eigenschaft kommt allen Kupfersalzen zu; es entstehen die betreffenden Ammoniumverbindungen z. B. in unserem Falle Kupferammoniumsulfat: $CuSO_4 . 4 NH_3 + H_2O$.

Der Kupfervitriol findet Anwendung in der Galvanoplastik, als Zusatz zum Eisenentwickler im nassen Kollodionverfahren, ferner zum Abschwächen und Verstärken von Negativen (siehe oben).

Cuprisulfid (Kupfersulfid, Schwefelkupfer) CuS, MG. = 95,4. Wird als schwarzer Niederschlag beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung eines Kupfersalzes, sowie beim Versetzen einer solchen Lösung mit Schwefelalkalien gewonnen.

Kupferarsenverbindungen. Das Kupfer giebt mit arseniger Säure eine Reihe von mehr oder weniger lebhaft grün gefärbten Verbindungen, welche als Maler- und Druckfarben Anwendung finden, z. B. Scheeles Grün ($CuHAsO_3$), Schweinfurter Grün u. A. Diese Farbstoffe besitzen zwar (und dies gilt insbesondere für den letzteren) ein besonders lebhaftes Feuer und sind sehr haltbar, aber sie sind auch ebenso giftig und sollen deshalb nicht verwendet werden.

Silber.

Symb. = Ag. AG. = 107,66 (107,7).

Das Silber kommt gediegen vor und findet sich ausserdem in Verbindung mit Schwefel, Chlor u. s. w. in verschiedenen Erzen (Silberglanz, Hornsilber, Fahlerze, Rothgüldenerze), sowie in kleinen Mengen in Bleiglanzen, diese letzteren liefern dann bei der hüttenmännischen Verarbeitung silberhältiges Blei (Werkblei), aus dem das Metall durch Glühen in Flammöfen unter Luftzutritt, wobei das Blei oxydiert wird, während das Silber intakt bleibt, gewonnen wird. (Treibarbeit).

Die Eigenschaft des Silbers sich in metallischem Quecksilber leicht zu lösen (sich mit Quecksilber zu amalgamieren) wird gleichfalls zur Gewinnung des Silbers verwendet (Amalgamationsprozess), das Silber-Amalgam wird dann durch Destillation zerlegt, wobei reines Silber in den Retorten zurückbleibt.

Beim hydrometallurgischen Prozesse wird das Silber in geeigneter Weise aus dem gerösteten Erzen in wässerige Lösung gebracht und aus diesen Lösungen durch Kupfer gefällt.

Das sogenannte reine Silber des Handels ist meist etwas kupferhältig und führt ausserdem häufig Spuren anderer Metalle. Um aus diesem Silber chemisch reines Silber herzustellen, löst man es in verdünnter Salpetersäure, fällt die verdünnte Lösung warm mit Salzsäure, wäscht das gefällte Chlorsilber und reduziert mit einem geeigneten Reduktionsmittel z. B. Hydroxylamin und Ammoniak. Man erhält das Silber in diesem Falle als graues, nicht glänzendes Pulver, das, wenn es geschmolzen wird, eine reinweisse Farbe und jenen Glanz annimmt, der dem Silber eigenthümlich ist. Silber ist im reinen Zustande ziemlich weich, weshalb es zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen, Münzen u. s. w. niemals rein, sondern stets mit anderen Metallen (Kupfer, Gold) legiert verwendet wird.[1])

Es besitzt ein spez. Gewicht von 10,575, lässt sich zu dünnen Blättchen auswalzen und ausschlagen (Blattsilber) und zu Draht ziehen. Bei ca. 1040° C schmilzt das Silber, es lässt sich im Knallgasgebläse verflüchtigen, wobei es einen blauen Dampf giebt, welcher kondensiert werden kann (Destillation des Silbers). Das geschmolzene Silber absorbiert aus der Luft Sauerstoff und giebt denselben beim Erstarren unter Spritzen wieder ab.

Mit den Halogenen, sowie mit Schwefel verbindet sich das Silber sehr leicht. Durch successives Zufügen von Silbernitrat (42 g) zu einer aus Aetznatron (40 g), braunem Dextrin (40 g) und Wasser (2000 ccm) bestehenden Lösung erhält man eine grüne Flüssigkeit, welche Silber im kolloidalen Zustande enthält (Carey Lea)[2]), das aus dieser Lösung durch Zusetzen von gleichen Theilen verdünnter (3—7%) Schwefelsäure roth, durch Eisensulfat und Seignettesalz gelb, auf Zusatz von Alkali zu letzterem Fällungmittel aber blau gefällt wird. Lea bezeichnet diese Niederschläge als allotropische Modifikationen des Silbers.

Das Silber bildet zwei Reihen von Salzen, die Silbersubsalze und die normalen Silbersalze. Die letzteren Salze sind, wenn die Säure farblos war, ebenfalls farblos und meistens unlöslich oder schwer löslich.

Die löslichen Silbersalze zeigen folgendes Verhalten gegen Reagentien: Chlorwasserstoffsäure fällt weisses käsiges Chlorsilber, welches am Lichte

---

[1]) Gebrauchsgegenstände enthalten gewöhnlich 75% Silber und 25% Kupfer, Münzen 90% Silber und 10% Kupfer. In Oesterreich sind gesetzlich 4 Nummern (1—4) von Silberlegierungen gültig, welche 95, 90, 80 und 75% Silber enthalten, was auf den daraus hergestellten Gegenständen durch ein eingepresstes Zeichen, die „Punze", ersichtlich gemacht ist.

[2]) Phil. Magaz., 2 [6] Bd. 32, S. 337.

violett wird und im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich, dagegen löslich in Ammoniak-, Cyankalium- oder Natriumthiosulfatlösung ist.

Ammoniak bewirkt die Bildung eines braunen Niederschlages, der im Ueberschusse von Ammoniak löslich ist. Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Schwefelsilber, desgleichen Schwefelammonium. Reduktionsmittel z. B. Formaldehyd und Ammoniak, Eisenvitriollösung u. a. reduzieren metallisches Silber; ersteres reduziert es als Silberspiegel, welcher die Wände des Glasgefässes belegt, in dem die Reaktion vor sich geht.

Kaliumchromat giebt einen rothen Niederschlag. Jodkalium einen gelben. Cyankalium giebt eine weisse Fällung, welche im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist.

Durch zahlreiche Substanzen wird aus den Lösungen der Silbersalze das Metall gefällt. Phosphor fällt Metall neben wenig Phosphormetall. Molybdän und Wolfram reduzieren aus sauren oder aus alkalischen Silberlösungen das Silber quantitativ, desgleichen Zink, Cadmium, Blei, Eisen, Mangan, Kupfer, Messing, Quecksilber, Wismuth, Antimon, Arsen und Silicium. Unterphosphorige und phosphorige Säure reduzieren in saurer und alkalischer, Uranoxydul- und Uranoxydsalze in alkalischer Lösung. Ferrosulfat fällt unvollständig, desgleichen Zinnchlorür und Kupferoxydul.[1]) Hydroxylamin und zahlreiche organische Körper reduzieren Silber aus den Lösungen seiner Salze (siehe Entwicklersubstanzen).

Die Silbersalze sind alle mehr oder weniger lichtempfindlich. Diese Lichtempfindlichkeit ist bei manchen Silberverbindungen unter bestimmten Umständen eine so grosse, dass sie von keinem anderen lichtempfindlichen Präparate erreicht wird. Deshalb bilden die Silbersalze die Grundlage der meisten photographischen Negativ- und Positivprozesse.

Im Folgenden gebe ich einen kurzen Ueberblick über jene wichtigeren photographischen Verfahren, welche auf der Verwendung von Silbersalzen beruhen.

a) Negativprozesse.

1) Das Kollodionverfahren, auch kurz „nasses Verfahren" genannt. Zum Zwecke der Herstellung der lichtempfindlichen Platte wird bei diesem, heute fast nur mehr in den Ateliers der Reproduktionsphotographen benutzten Verfahren eine Auflösung von Pyroxylin in Aether-Alkohol, das Rohkollodion (s. dieses) mit der Lösung der betreffenden Jodide und Bromide, der „Jodierung", vermischt.

Das so erhaltene „jodierte Kollodion" wird auf entsprechend gereinigte Glasplatten gegossen und erstarren gelassen. Dann wird die so vorbereitete Platte bei Ausschluss des Tageslichtes (in einem mit gelben Scheiben versehenem Raume: der Dunkelkammer) in eine Schale mit einer Silbernitratlösung in Berührung gebracht („gesilbert"). Es bildet sich durch Wechselwirkung in der Schichte Jod- und Bromsilber. Die

[1]) Siehe Fehling, Handwörterbuch der Chemie, VI. Bd., S. 709.

Platte wird nun in der Camera belichtet, wobei ein unsichtbares Lichtbild entsteht, welches in der Dunkelkammer mit einer Silber reduzierende Substanzen enthaltenden Flüssigkeit (in unserem Falle eine Eisenvitriollösung), dem „Entwickler", behandelt wird. Durch den Entwickler wird auf der Bildschichte aus der derselben vom Sensibilisieren her anhaftenden Silbernitratlösung Silber durch Reduktion abgeschieden, welches sich an den vom Lichte getroffenen Stellen ablagert, indem diese Stellen durch die Belichtung die Eigenschaft erhalten haben, im status nascendi befindliche Silberpartikelchen anzuziehen. Wir nennen diese Art der Hervorrufung des latenten Lichtbildes „Physikalische Entwicklung."

Bei der Belichtung findet nach H. W. Vogel,[1]) Abney, Reisig u. A. folgender Vorgang statt:

$$1)\ 12\,AgJ = 6\,Ag_2J + 6\,J$$

$$2)\ 6\,J + 6\,AgNO_3 + 3\,H_2O = 5\,AgJ + AgJO_3 + 6\,HNO_3$$

Es entsteht also an den vom Licht getroffenen Stellen Silbersubjodid und freies Jod, dieses wird durch das Silbernitrat sofort wieder in Jodsilber und jodsaures Silber umgesetzt. Das vorhandene Silbernitrat wirkt befördernd auf die Zersetzung, indem es das freiwerdende Jod wegschafft. Man nennt solche Stoffe, welche auf die Zersetzung der Silberhaloidverbindung durch das Licht fördernd wirken, ndem sie das freiwerdende Halogen fortschaffen „chemische Sensibilisatoren" (H. W. Vogel, a. a. O).

Nach dem Waschen der entwickelten Platten mit Wasser und Entfernen der unzersetzten Silberhalogenverbindungen mittels geeigneter Lösungsmittel (Cyankalium, Natriumthiosulfat), „Fixieren der Bilder", werden dieselben abgespült und getrocknet. Man hat nun ein sogenanntes Negativ, d. h. ein Bild, bei welchem die hellen vom Lichte getroffenen Stellen des Originales in der Durchsicht dunkel sind, während jene Stellen wo kein Licht war, die Schatten, durchsichtig, also umgekehrt wie beim Originale beleuchtet erscheinen.

Das Kollodionverfahren war früher allgemein geübt, heute wird es, hauptsächlich wegen der geringen Empfindlichkeit der Platten, wohl kaum noch zu Porträtaufnahmen verwendet, wohl aber sehr häufig zu Reproduktionen, wozu es sich wegen der Billigkeit, bei grosser Feinheit des Kornes, Klarheit und guter Deckung der Negative vorzüglich eignet.

2) Der Kollodionemulsionsprozess wird heute in allen grossen Reproduktionsanstalten zur Aufnahme von Gemälden verwendet. Bei diesem Verfahren bereitet man sich dadurch, dass man ein in Alkohol-Aether lösliches Bromsalz im Rohkollodion auflöst und nun partienweise die zur Fällung nothwendigen Mengen alkoholischer Silbernitratlösung zufügt, eine Flüssigkeit, welche das Bromsilber in sehr fein vertheiltem Zustande (suspendiert) enthält, eine sogenannte Emulsion; dieselbe wird nach dem Fällen mit Wasser, Waschen und Wiederauflösen in Alkohol-Aether, mit oder ohne Glycerinzusatz auf Platten gegossen, welche entweder feucht in der Camera exponiert werden oder (seltener) als „Trockenplatten" Verwendung finden.

[1]) H. W. Vogel, Lehrbuch der Photographie, I. Bd.

Diese Platten sind gewöhnlich an und für sich nicht viel empfindlicher, als jene des nassen Verfahrens, und werden mit Hülfe alkalischer Entwickler-Flüssigkeiten (z. B. alkalische Pyrogallol-, Hydrochinon-, Glycinlösungen, s. diese) entwickelt. Der Vorgang hierbei ist ein anderer als beim nassen Kollodionverfahren. Das bei der Belichtung entstandene Silbersubbromid wird durch den alkalischen Entwickler reduziert, wobei metallisches Silber ausgeschieden wird, aus dem das Bild besteht. Wir nennen eine solche Entwicklung eine „Chemische Entwicklung“. Die vom Lichte nicht getroffenen und auch vom Entwickler nicht reduzierten Bromsilbertheilchen werden durch Behandeln mit Fixiernatronlösung entfernt (das Bild wird fixiert). Nachdem die Zersetzung des Bromsilbers durch die Wirkung des Lichtes analog wie beim nassen Kollodionverfahren unter Abscheidung von freiem Brom erfolgt, ist es klar, dass auch hier die Gegenwart von „chemischen Sensibilisatoren“ günstig auf die Erhöhung der Empfindlichkeit der Platten wirken muss.

Durch Zusätze von gewissen Farbstoffen (optische Sensiblisatoren) zur Emulsion oder Baden der Platten in den Lösungen dieser Farbstoffe erhalten diese die Eigenschaft, für gewisse Strahlen (grün, gelb, roth) empfindlich zu werden, für welche gewöhnliche Bromsilberplatten nicht empfindlich oder nur wenig empfindlich sind, und man ist im Stande die verschiedenen Farben im richtigen Helligkeitswerthe zu photographieren (Orthochromatische Photographie).

3) Gelatineemulsionsverfahren: Dieses heute in der Moment-, Porträt- und Landschaftsphotographie fast allgemein angewendete Verfahren hat in Folge seiner grossen Vorzüge (hohe Empfindlichkeit der Platten, leichte Handhabung u. s. w.) das Kollodionverfahren zu obigen Zwecken vollkommen verdrängt. Das Wesen des Verfahrens besteht in Folgendem: Man bereitet durch Versetzen einer bromidhältigen Gelatinelösung mit entsprechenden Mengen von in Wasser gelöstem Silbernitrat eine Emulsion, welche erstarren gelassen, gewaschen und wieder geschmolzen wird, sodass sie ausser Gelatine nur Bromsilber enthält, giesst diese Emulsion auf Glassplatten, Celloidinfolien (Films) oder sonst eine geeignete Unterlage und lässt sie erstarren und trocknen.

Zur Entwicklung dienen ausser dem Ederschen Eisenoxalatentwickler noch alkalische Lösungen gewisser organischer Verbindungen (Pyrogallol, Hydrochinon, Metol, Glycin u. a.). Die Entwicklung ist ebenfalls eine chemische (siehe S. 105).

Ebenso wie Bromsilber, werden Chlor- und Jodsilber zur Herstellung von Gelatineemulsionstrockenplatten für bestimmte Zwecke verwendet.

b) Positivprozesse.

1) Direkte Kopierprozesse. Solche Prozesse sind das Albuminverfahren, das Verfahren mit Salzpapier, ferner die Verfahren mit den modernen Auskopier-Emulsionspapieren u. A.

Beim Albuminprozesse wird Rohpapier mit einer dünnen Schichte chlorammoniumhältigen Albumin überzogen und vor dem Gebrauche

durch Schwimmenlassen auf einer 10 %igen Silbernitratlösung „sensibilisiert“, getrocknet und unter einem Negative belichtet.

Salzpapier stellt man durch „Salzen“ und darauffolgendes „Silbern“ von (vorpräpariertem) Rohpapier her. Die modernen Emulsionspapiere für den Auskopierprozess sind Kopierpapiere, deren lichtempfindliche Schichte aus Chlorsilber-Gelatine (Aristopapier) oder Kollodionemulsionen (Celloidinpapier) besteht. In allen Fällen aber enthält die betreffende Bildschicht einen Ueberschuss an Silbernitrat, während die für die Entwicklung bestimmten Papiere keinen solchen enthalten.

Die Belichtung erfolgt bei allen diesen Papieren in der Art, dass dieselben unter einem Negative in geeigneten Vorrichtungen (Kopierrahmen) der Einwirkung des Lichtes so lange ausgesetzt werden, bis ein kräftiges Bild erscheint, welches bezüglich Vertheilung von Licht und Schatten dem Originale entspricht (positives Bild).

Für den Auskopierprozess bestimmte Papiere lassen sich mit geeigneten (sauren) Entwicklern hervorrufen; dieser Prozess ist als eine Kombination der chemischen mit der physikalischen Entwicklung aufzufassen.

Der Auskopierprozess wird auch zur Herstellung von Kopien auf Holz für die Zwecke des Xylographen angewendet (Photoxylographie).

Positive Kopien mittels Entwicklung. Zur Herstellung solcher Kopien werden Chlor- und Bromsilberemulsionspapiere verwendet, welche in der beim Negativprozesse geschilderten Art behandelt werden, nur mit dem Unterschiede, dass man die Belichtung unter Benutzung eines Negatives vornimmt, das Resultat also ein Positiv ist.

Man kann auch auf Glasplatten, welche mit den betreffenden Emulsionen überzogen sind, in derselben Weise Positivbilder erhalten (Diapositive); dieselben werden zur Herstellung von Stereoskopbildern, Fensterbildern u. s. w verwendet.

2) Indirekte Kopierprozesse. Ausser den bisher angeführten Verfahren kommen noch diejenigen in Betracht, bei denen das Silber nicht direkt vom Lichte reduziert wird, sondern bei denen andere Metallsalze z. B. Eisensalze, diese Reduktion vermitteln; so zersetzen sich Lösungen organischer Eisenoxydsalze, sowie jene von Uranylsalzen im Lichte unter Bildung der entsprechenden Ferro- respektive Uranosalze. Ist gleichzeitig ein Silbersalz zugegen, so wird dasselbe unter gewissen Verhältnissen reduziert und es entsteht ein Silberbild. (Kallitypie, Similiplatinprozess, Woodlytypie u. s. w.)

Im Negativprozesse spielen Jod- und Bromsilber, im Positivprozesse dagegen Chlorsilber und gewisse organische Silberverbindungen eine Hauptrolle. Die Ferrotypie ist ein Positivprozess, welcher darauf beruht, dass man durch Anwendung von geeigneten Entwicklern auf schwarzlackierten Eisenplatten welche mit Jodsilberkollodion oder mit Bromsilbergelatineemulsion überzogen sind und in der Camera belichtet wurden, einen weissen Silberniederschlag hervorbringt oder das schwarze Silberbild durch geeignete Mittel in ein weisses Bild umwandelt. (An-

wendung von Quecksilbersalzen), sodass sich das Negativ dem Auge als Positiv präsentiert.

Verbindungen des Silbers mit Sauerstoff.

Silbersuboxyd (Silberoxydul) Ag_4O, MG. = 446,8. Guntz[1]) giebt an, dass durch Einwirkung von Wasserdampf auf das Sulfür Ag_4S die Verbindung Ag_4O entsteht. Die von anderen Forschern aus Silbercitrat und anderen Silbersalzen durch Reduktion erhaltenen Produkte, welche für Ag_4O gehalten wurden, haben sich als Gemenge von Silber und Silberoxyd erwiesen.[2])

Silberoxyd Ag_2O, MG. = 231,4, ist ein schwarzes Pulver, welches in Form eines graubraunen Niederschlages erhalten wird, wenn man eine Silbernitratlösung mit Alkalilauge, Baryt- oder Kalkwasser bis zur alkalischen Reaktion versetzt, den Niederschlag abfiltriert, auswäscht und trocknet.

Es ist in der Wärme nicht sehr beständig, sondern zerfällt bei mässig hoher Temperatur (250° C.) in Sauerstoff und Silber. Im Lichte (sowohl im weissen als im violetten) wird es verändert, indem Superoxyd AgO_2 gebildet wird; bei Gegenwart von organischen Substanzen mengt sich Metall bei (Hunt, H. W. Vogel).

Wenn man frisch gefälltes Silberoxyd mit Ammoniak behandelt, oder eine ammoniakalische Silberlösung mit Kalilauge versetzt, entsteht ein sehr explosiver Körper: Berthollet's Knallsilber.

Das Silberoxyd ist eine starke Base, es zieht feucht Kohlensäure aus der Luft an. Aus Salzlösungen fällt es die Oxyde der betreffenden Metalle (Cr, Zn, Bi, Co, Cu, Hg) vollständig. Die Halogenverbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle werden zersetzt; in Wasser vertheilt setzt es sich mit Chlor in Silberchlorid, Chlorat, Hypochlorit und unterchlorige Säure um (Star), mit Jod zu Jodid und Jodat. Gold- und Platinchloridlösungen werden unter vollständiger Fällung der Metalle zersetzt.

Silberdioxyd (Silbersuperoxyd) Ag_2O_2, MG. = 247,4, entsteht, wenn Silberpulver der Einwirkung von Ozon ausgesetzt wird; nach Berthelot bildet es sich bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Silber oder Silberoxyd.

Es ist ein grauschwarzes Pulver, welches sich in kalter Salpetersäure zu einer tief braunen Flüssigkeit löst. Beim Erwärmen giebt diese Lösung Sauerstoff ab. Mit Salzsäure entsteht Chlor, mit Ammoniak wird Stickstoff frei, indem sich eine farblose Lösung von Silberoxyd bildet.

Silbersubsalze.

Die Silbersubsalze spielen eine wichtige Rolle in der Photographie; ihr Vorhandensein wurde früher zur Erklärung einer Reihe von Reaktionen, welche bei photographischen Verfahren auftreten, angenommen.

---

[1]) Compt. rend. Bd. 112, S. 861.

[2]) Fehling, Handwörterbuch d. Chemie Bd. 6, S. 707. Graham-Otto, Handbuch d. Chemie 1889. IV. Bd., II. Abthlg. S. 1772.

Die Existenz der Silbersubsalze wurde aber erst vor wenigen Jahren durch Guntz wirklich sichergestellt, welchem es gelang, durch Elektrolyse von Silberfluorid unter Anwendung von Silberelektroden reines Silberfluorür Ag_2Fl als gelbes krystallisches Pulver darzustellen. Durch Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff oder von Phosphortrichlorid auf diese Verbindung wird das Silbersubchlorid (Silberchlorür) als violettschwarzes Pulver erhalten.

Das Silbersubchlorid Ag_2Cl, MG. = 250,8, spaltet sich beim Erhitzen in Silberchlorid und metallisches Silber:

$$Ag_2Cl = Ag + AgCl.$$

Bei Behandlung mit Cyankalium oder Fixiernatron liefert es metallisches Silber neben Cyansilber, resp. Silberthiosulfat. Dies ist die Ursache, weshalb Photographien in natürlichen Farben, nach den älteren Methoden hergestellt, nicht fixierbar sind. Man erhält Silberchlorür auch, wenn man Chlorsilber dem Lichte aussetzt; dabei wird Chlor frei und es tritt unter Violettfärbung der Masse die Bildung von Silbersubchlorid (von Carey Lea auch „Silberphotochlorid" genannt) ein. Bei diesen Prozessen wird das vorhandene Silberchlorid nur zum Theil in Subchlorid übergeführt. Carey Lea[1]) nimmt an, dass in stark dunkelgefärbten Chlorsilberschichten auf 20 Molekule Silberchlorid nicht mehr als ein Molekul Silbersubchlorid vorhanden ist. Die so erhaltenen Schichten von Chlorsilber und Silbersubchlorid sind farbenempfindlich, d. h. wenn man eine solche Schichte unter farbigen Gläsern oder mittels des Spektrums belichtet, entstehen Farben, die jenen entsprechen, welche auf die Schichten eingewirkt haben.

Wenn man eine Kupferplatte, welche mit Silber plattiert ist, oder eine reine Silberplatte in Salzsäure taucht und zur positiven Elektrode eines galvanischen Stromes macht, so wird dieselbe sich in Folge Bildung von Silbersubchlorid an der Oberfläche schwarzgrau bis grauviolett färben. Dasselbe Resultat erzielt man durch Baden der Platten in Kupferchlorid- resp. Eisenchloridlösungen, wobei Silbersubchlorid und Kupfer- resp. Eisenchlorür entstehen.

Wenn man zwei solche mit einer Schichte von Silbersubchlorid überzogene Silberplatten in 2 %ige Schwefelsäure bringt und die durch die Säure voneinander getrennten Platten mittels eines Drahtes mit einem empfindlichen Galvanometer verbindet, so wird man bemerken, dass sobald Licht auf die eine Platte fällt, die Nadel des Galvanometers einen Ausschlag giebt, der um so grösser ist, je stärker die Lichtquelle war. Es ist also unter dem Einflusse des Lichtes ein elektrischer Strom entstanden. E. Becquerel[2]) benutzte diese Thatsache zur Konstruktion seines elektrischen Photometers.

Mit Silbersubchlorid bedeckte Silberplatten wurden weiter von Becquerel und von Niepce zur Herstellung von Photographien in natürlichen Farben verwendet.[3]) Chlorsilberpapier, durch Schwimmenlassen

[1]) Photogr. Corresp. 1887, S. 289.
[2]) „La Lumière, ses causes et ses effets". Bd. II, S. 121.
[3]) Siehe Eders Handb. d. Photographie. I. Bd., I. Hälfte, 1891. S. 146.

des Rohpapieres auf einer Kochsalzlösung und nach erfolgtem Trocknen auf einer Silbernitratlösung dargestellt, oder Chlorsilbergelatine-(Aristo-), sowie Celloidinpapier giebt ebenfalls, wenn selbiges vorher im Lichte anlaufen gelassen wurde, die Farben mehr oder weniger deutlich wieder (Verfahren von Poitevin, Kopp, Veress u. A.).[1])

Silbersubbromid (Silberbromür) Ag_2Br, MG. = 295,2 ist grünschwarz und entsteht bei der Belichtung von Silberbromid: $2 AgBr = Ag_2Br + Br$. Es spielt bei den photographischen Entwicklungs-Prozessen mit Bromsilber eine Rolle.

Silbersubjodid (Silberjodür) Ag_2J, MG. = 341,9, kann gleichfalls aus Silbersubfluorid durch Einwirkung von Schwefeljodür oder durch Überleiten von Jodwasserstoff dargestellt werden. Lässt man Schwefelwasserstoff auf das Silbersubjodid einwirken, so entsteht Silbersubsulfid Ag_4S; erhitzt man das Silbersubsulfid auf 160°, während Wasserdampf darüber geleitet wird, so entsteht Silbersuboxyd. Guntz (a. a. O.).

Normale Silbersalze.

Silbernitrat (salpetersaures Silber, Silbersalpeter, Höllenstein, Lapis infernalis) $AgNO_3$, MG. = 169,7 (170). Wenn man ein Stück reines Silber in Salpetersäure bringt, so wird dasselbe insbesondere beim Erwärmen rasch unter Entwicklung von braunen Dämpfen gelöst. Die Lösung giebt nach dem Abdampfen zur Trockene und Auflösen in wenig warmen Wasser beim Stehen tafelförmige, farblose Krystalle von Silbernitrat. (10 Thl. Silber entsprechen 15 Thl. Silbernitrat.) Gewöhnlich wird das Silbernitrat aus kupferhaltigem Silber hergestellt, da das Silber des Handels (Münzen, Gebrauchs-Silbergegenstände), wie bereits erwähnt wurde, kupferhältig ist. Um aus solchem Silber reines Silbernitrat herzustellen, kann man wie folgend verfahren. Man löst das Material in mässig starker Salpetersäure bis zur völligen Sättigung derselben auf und fällt aus einem Theile das Silber und Kupfer mit Kalilauge, wäscht es aus und digeriert es mit dem übrigen Antheile der Lösung, wodurch Kupferoxyd gefällt wird und eine farblose Lösung resultiert. Das silberhältige Kupferoxyd wird für sich durch Lösen in Salzsäure, Abfiltrieren des Kupferchlorides und Reduzieren des Chlorsilbers weiter verarbeitet, während die farblose Lösung von Silbernitrat zum Krystallisieren gebracht wird.

Ein anderes sehr gute Resultate lieferndes Verfahren zur Trennung des Kupfernitrats von Silbernitrat bei der Verarbeitung kupferhältigen Silbers auf Silbernitrat ist folgendes: Die Lösung des Rohsilbers in Salpetersäure wird nach Abscheidung etwa vorhandenen Goldes eingedampft, bis möglichst viel $AgNO_3$ auskrystallisiert und die dunkelblaue kupferhältige Mutterlauge hierauf zur Trockene verdampft. Der Rückstand wird pulverisiert und mit HNO_3 (D = 1,42) ausgezogen. Die Säure löst alles Kupfernitrat und lässt reinweisses $AgNO_3$ zurück; es wird nur sehr wenig $AgNO_3$ gelöst, welches durch Fällen als Chlor-

[1]) Siehe E. Valenta, Photographie in natürlichen Farben. Verlag von Wilh. Knapp, Halle a. S.

silber gewonnen werden kann, und das Verfahren arbeitet sehr sparsam. (J. E. Warden.[1]) Wenn man kupferhältiges Silbernitrat schmilzt, so wird das Kupfernitrat in Kupferoxyd umgewandelt, während das Silbernitrat fast unzersetzt bleibt; man kann das letztere durch Auslaugen der Schmelze mit Wasser, Filtrieren und Eindampfen des Filtrates zur Krystallisation leicht gewinnen.

Das krystallisierte Silbernitrat hat ein spez. Gewicht von 4,328; es schmilzt bei 198° C. (nach Ph. Carnelley bei 224° C.). Es wird sowohl krystallisiert, als auch im geschmolzenen Zustande (in Stangenformen gegossen als Lapis infernalis, Höllenstein) in den Handel gebracht. Für photographische Zwecke ist das krystallisierte Salz vorzuziehen, da das geschmolzene Silbernitrit enthält und nicht selten mit Salpeter versetzt wird.

Im reinen Zustande ändert sich Silbernitrat am Lichte nicht, wohl aber tritt Zersetzung bei Gegenwart von organischen Substanzen (Staub, Papier u. dgl.) ein, wobei es schwarz wird.[2])

Es ist in Wasser leicht, schwerer in Alkohol löslich (1 Thl. des Salzes erfordert 0,8 Thl. Wasser zur Lösung, während 26,3 Thl. 95%igen Alkohols bei 15° C. und 5,4 Thl. bei 75° C. zur Lösung von 1 Thl. des Salzes erforderlich sind, Eder); die Lösung schmeckt herbe metallisch und ätzt die Haut, weshalb das Silbernitrat als kaustisches Mittel in der Chirurgie Verwendung findet. Aus dem spezifischen Gewichte der Silberlösungen kann man, wenn dieselben keinerlei fremde Bestandtheile enthalten, den Gehalt an Silbernitrat leicht ermitteln, wozu folgende Tabelle dient.[3])

100 ccm der Flüssigkeit enthalten $AgNO_3$	Spez. Gew. der Lösung	100 ccm der Flüssigkeit enthalten $AgNO_3$	Spez. Gew. der Lösung
5	1,041	15	1,125
6	1,050	18	1,150
7	1,058	20	1,160
8	1,064	25	1,206
10	1,080	30	1,251
12	1,100	35	1,296

Das käufliche Silbernitrat enthält zuweilen Verunreinigungen von Blei, Kupfer, salpetriger Säure u. a.; auch kommen absichtliche Verfälschungen mit Salpeter vor.

Zum Nachweise derselben fällt man eine in Wasser gelöste Probe des Salzes mit reiner überschüssiger Salzsäure, filtriert die fast zum Kochen erhitzte Flüssigkeit ab, und dampft das Filtrat im Wasserbade zur Trockene ein. Reines Silbernitrat darf keinen Rückstand hinterlassen. Ist ein solcher vorhanden, so versetzt man denselben mit einigen Tropfen

[1]) Pharm. Journ. and Transactions 1897. S. 61.

[2]) Silberflecke, welche auf Gelatine-Negativen durch Silbernitrat entstanden sind, können nach Robertson dadurch entfernt werden, dass man die ablackierten Bilder mit einer Lösung von Rhodanammonium (1 Thl.) in Wasser (16 Thl.), welches man mit 1 Thl. verdünnter Salpetersäure (1 : 16) vermischt, übergiesst, nach dem Härten mit Chromalaunlösung wäscht und trocknen lässt.

[3]) In den grösseren Reproduktionsateliers werden zur Ermittelung des Gehaltes des Negativsilberbades an Silbernitrat eigene Aräometer (Argentometer) gebraucht, welche direkt Prozente Silbernitrat angeben.

verdünnter Schwefelsäure und etwas Wasser. Bleibt dabei ein unlöslicher Rückstand, so deutet dies auf die Anwesenheit von Blei. Man filtriert ab, wäscht mit etwas schwefelsäurehältigem Wasser aus, und befeuchtet den Rückstand mit Schwefelammonium. (Bei Anwesenheit von Blei entsteht eine schwarze Färbung.) Das Filtrat wird eingedampft und mit überschüssigem Ammoniak versetzt: eine Blaufärbung lässt auf Kupfer schliessen.

Eine Probe des fraglichen Silbernitrates wird in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Jodkalium gefällt, das Filtrat mit etwas Schwefelsäure angesäuert und Stärkekleister (1 %ig) zugegeben. Bei Gegenwart von salpetriger Säure tritt Blaufärbung ein. Zum Nachweise von Salpeter wird das Salz geschmolzen und so lange geglüht (im Porzellantiegel), bis es völlig zersetzt ist. Der Rückstand reagiert, wenn Salpeter zugegen war, alkalisch.

Silbernitrat ist das wichtigste Silbersalz und bildet den Ausgangspunkt bei der Herstellung anderer Silbersalze, welche phototographische Verwendung finden. Bei Durchführung von photographischen Arbeiten ist es häufig wünschenswerth und zeitsparend die äquivalenten Mengen der verschiedenen gebräuchlichen Chloride, Bromide und Jodide schnell ermitteln zu können, welche zur Umsetzung eines bestimmten Qantums Silbernitrat in Chlor-, Brom- oder Jodsilber erforderlich sind; zu diesem Zweck dienen die folgenden Tabellen [1]):

Tabelle zur Bestimmung äquivalenter Mengen von Silbernitrat und den wichtigeren wasserfreien Chlorverbindungen.

Silbernitrat	Chlorammonium	Chlorkalium	Chlornatrium	Chlorlithium	Chlorcadmium	Chlorzink
1	0,315	0,439	0,344	0,250	0,538	0,400
3,177	1	1,394	1,093	0,794	1,710	1,271
2,278	0,717	1	0,784	0,569	1,226	0,911
2,906	0,914	1,275	1	0,726	1,564	1,162
4,000	1,258	1,755	1,376	1	2,153	1,600
1,858	0,585	0,815	0,639	0,464	1	0,743
2,500	0,787	1,097	0,861	0,625	1,345	1

Tabelle zur Bestimmung äquivalenter Mengen von Silbernitrat und den wichtigeren wasserfreien Bromverbindungen.

Silbernitrat	Bromammonium	Bromkalium	Bromnatrium	Bromlithium	Bromcadmium	Bromzink
1	0,576	0,701	0,606	0,511	0,800	0,662
1,835	1	1,215	1,051	0,887	1,388	1,148
1,427	0,822	1	0,864	0,730	1,142	0,944
1,650	0,951	1,156	1	0,844	1,320	1,092
1,954	1,126	1,369	1,184	1	1,563	1,305
1,250	0,720	0,876	0,757	0,639	1	0,827
1,511	0,871	1,058	0,915	0,773	1,208	1

[1]) Eder, Recepte und Tabellen IV. Aufl. 1896, Verl. v. W. Knapp in Halle a. S.

Tabelle zur Bestimmung äquivalenter Mengen von Silbernitrat und den wichtigeren wasserfreien Jodverbindungen.

Silber-nitrat	Jod-ammo-nium	Jod-kalium	Jod-natrium	Jod-lithium	Jod-cadmium	Jodzink
1	0,853	0,971	0,882	0,788	1,076	0,935
1,172	1	1,145	1,034	0,924	1,262	1,100
1,023	0,873	1	0,903	0,807	1,101	0,960
1,133	0,966	1,107	1	0,893	1,220	1,063
1,268	1,082	1,239	1,119	1	1,365	1,190
0,929	0,792	0,907	0,819	0,732	1	0,871
1,065	0,909	1,041	0,943	0,840	1,147	1

Tabelle zur Bestimmung der äquivalenten Mengen der wichtigeren Silberverbindungen.

Silber	Salpeters. Silber	Chlor-silber	Jod-silber	Brom-silber	Cyan-silber	Schwefel-silber
1	1,574	1,328	2,176	1,740	1,240	1,148
0,635	1	0,844	1,382	1,106	0,782	0,729
0,752	1,185	1	1,637	1,310	0,934	0,864
0,459	0,723	0,610	1	0,800	0,570	0,528
0,574	0,904	0,763	1,250	1	0,713	0,669
0,806	1,269	1,063	1,753	1,403	1	0,926
0,871	1,371	1,157	1,813	1,516	1,080	1

Silberbäder.

Lösungen von Silbernitrat in Wasser werden zum Silbern von kollodionierten Platten im Negativprozesse sowie von Papieren (Salzpapier, Harzemulsionspapier, Albuminpapier) im Positivprozesse verwendet.

Zur Herstellung eines Negativsilberbades werden 100 g Silber in 1 Liter destillierten Wassers gelöst und vor dem Gebrauche mit 25 ccm 1 %iger Jodkaliumlösung versetzt. Sollten schleierige Negative erhalten werden, so fügt man zu diesem Silberbade einige Tropfen verdünnte Salpetersäure, bis der Fehler behoben ist. Gebrauchte Bäder werden, wenn nöthig, durch Silbernitratlösung (1 : 10) ohne Jodkaliumzusatz ergänzt, da sich ohnedies Jodsilber beim Silbern der Platten in dem Negativbade löst. Das Silberbad soll eine Temperatur von 18 bis 20° C. haben; im Sommer empfiehlt es sich daher, es an heissen Tagen abzukühlen. Für grosse Plattenformate kann das Bad verdünnter (1 : 12) verwendet werden. Stark jodierte Kollodien erfordern stärkere Silberbäder; wenn die Silberbäder stark erschöpft sind, treten marmorartige Flecken in der Bildschicht auf, dieselben verschwinden, wenn man dem Silberbad die fehlende Menge von festem Silbernitrat, welche dessen Silbergehalt auf 10 % bringt, zufügt.

Beim Gebrauche des Silberbades wird demselben nicht nur Silber, welches zur Bildung von Silberhalogen in der Schichte verbraucht wird, entzogen, sondern es gelangen ausser Alkohol und Aether verschiedene

Nitrate, welche bei dem Umsetzungsprozess entstehen, und Jodsilber, das gelöst wird, in das Negativbad. Das jodierte Kollodion wird mit der Zeit braun, es enthält stets freies Jod, welches auf das Silbernitrat des Bades unter Bildung von Jodsilber und Abscheidung von Salpetersäure einwirkt. Nun ist ein gewisser Gehalt an Salpetersäure günstig, indem derselbe die Klarheit der Negative fördert, viel freie Salpetersäure wirkt aber im Silberbade schädlich, indem die Negative dünn und schleierig ausfallen. Man kann in diesem Falle durch Neutralisieren des Bades mit Soda und Ansäuern mit einigen Tropfen Salpetersäure Abhilfe schaffen. Eine alkalische Reaktion des Silberbades ist zu vermeiden, da mit solchen Bädern stets schleierige Negative erhalten werden.

Der Alkohol, welcher in das Silberbad beim Silbern der Platten gelangt, wird zum Theile zu Aldehyd und Essigsäure oxydiert; insbesondere der erstere kann störend wirken, indem er ein kräftiges Reduktionsmittel darstellt und daher zur Schleierbildung Veranlassung geben kann. Man kann in diesem Falle den Fehler dadurch beheben, dass man das Silberbad in einer flachen Porzellanschale auf ein Drittel seines Volumens eindampft und durch entsprechenden Wasserzusatz wieder auf den normalen Silbergehalt bringt oder indem man es in der unten angegebenen Weise mit Kaliumhypermanganatlösung behandelt.

Ein Ueberschuss von Jodsilber im Negativsilberbade bewirkt das Entstehen von zahlreichen kleinen Sternchen oder von gelben Flecken. Das beste Mittel, diesem Uebelstande abzuhelfen, besteht darin, dass man das Bad aufs doppelte Volumen mit Wasser verdünnt, wodurch der Jodsilberüberschuss gefällt wird. Man filtriert und setzt soviel Silbernitrat zu, als nöthig ist, das Negativsilberbad wieder auf einen Gehalt von 10 Prozent zu bringen.

Die Gegenwart von grösseren Mengen von organischen Substanzen kann ebenfalls Ursache sein, dass die Negative schleierig und flau werden und die Empfindlichkeit der Platten herabgedrückt wird. Ein gutes Mittel, solche Bäder wieder herzustellen, ist das längere Belichten derselben im direkten Sonnenlichte. Dabei werden die vorhandenen organischen Substanzen, welche sowohl durch das Kollodion der Platten als durch Staub u. s. w. in das Silberbad gelangt sein können, zum Theil zerstört, zum Theil in Verbindung mit dem reduzierten Silber niedergeschlagen. Zusätze von Cyankaliumlösung (1 : 50) bis eine deutliche Trübung entsteht oder von Chlornatrium oder Citronensäure vor dem Belichten oder „Sonnen“, wie es der Praktiker nennt, wirken vortheilhaft. Auch durch Zusatz von Kaliumhypermanganatlösung (1 : 100) welche Salpetersäure enthält (1 %) lassen sich die organischen Substanzen aus dem Bade entfernen. Man giebt so lange tropfenweise von dieser Lösung zum Silberbade bis die Färbung schwach röthlich bleibt, dann filtriert man die Flüssigkeit und kann dieselbe wieder verwenden. Bei Bädern welche bereits verhältnissmässig sehr grosse Mengen von organischen Substanzen enthalten, ist es am besten dieselben zur Trockene einzudampfen, den Rückstand bis zum Schmelzen zu erhitzen, dann in Wasser zu lösen, zu filtrieren und auf die richtige Konzentration zu bringen.

Praktischen Versuchen zu Folge entziehen je 100 qcm Plattenoberfläche dem Bade 0,58 ccm Silbernitratlösung (1 : 10) und 0,013 bis 0,020 g Silber als Jod- oder Bromsilber. Man kann dadurch, dass man eine Vormerkung über die in dem Bade gesilberten Platten führt, und dessen Volumen berücksichtigt, sich über den Grad der Ausnutzung des Bades stets informieren und durch zeitweiliges Ergänzen des verbrauchten Silbernitrates das Bad stets in der richtigen Stärke erhalten.

Das Positiv-Silberbad welches zum Sensibilisieren von Albumin-, Salz- oder ähnlichen Kopierpapieren benutzt wird, besteht aus 10—12 Thl. Silbernitrat in 100 Thl. Wasser gelöst; es wird in der Regel ohne weiteren Zusatz verwendet, und soll eine neutrale oder schwachsaure Reaktion zeigen.

Reagiert das Bad sauer, so empfiehlt es sich von einer 10%igen Lösung von Natriumcarbonat oder Natriumdicarbonat tropfenweise so viel zuzugeben, bis ein flockiger Niederschlag von Silbercarbonat entsteht, welchen man in der Flasche, in der das Bad aufbewahrt wird, lässt. (Monckhoven). Er wirkt neutralisierend auf die von saurem Albumin eventuell ins Bad gelangende Säure, verhindert das „Rothwerden" durch die in das Bad kommenden organischen Bestandtheile des Papieres (Eder) und begünstigt das Entstehen von warmen Purpurtönen.

Der Ersatz des verbrauchten Silbernitrates im Positivbade geschieht am besten in der Weise, dass man dasselbe nach jedem 6. Bogen verstärkt (per Bogen 2 g $AgNO_3$ in 10 ccm H_2O gelöst). Bei längerem Gebrauche reichert sich die Menge der durch Doppelumsetzung entstandenen fremden Nitrate immer mehr an.

Eine Regenerierung des Silberbades kann, wenn dasselbe bereits allzuviel fremde Nitrate enthalten sollte, in der Weise vorgenommen werden, dass man das vorhandene Silbernitrat mit Natriumcarbonat fällt, den entstandenen Niederschlag von Silbercarbonat nach dem Auswaschen in der nöthigen Menge Salpetersäure löst und mit Wasser so lange verdünnt, bis der Gehalt von 10% Silbernitrat erreicht ist. Man stumpft nun die etwa vorhandene geringe Menge freier Säure durch Zusatz von kohlensaurem Natron oder besser Silbercarbonat ab und kann das Bad sofort wieder in Verwendung bringen.

Manchmal wird das Positivsilberbad braun in Folge Abgabe von organischen Substanzen von Seite des Papieres, was bei Verwendung einiger Papiersorten schon nach wenigen Tagen eintritt (H. W. Vogel). In diesem Falle setzt man dem Bade auf 1 Liter 10—20 g Kaolin zu, schüttelt es gut und stellt es für einige Stunden hin, worauf es filtriert wird. [1])

Es wurden verschiedene Zusätze zum Silberbade empfohlen, die Wirkung dieser Zusätze ist entweder darauf berechnet, das Papier haltbarer zu machen oder an Silbernitrat zu sparen. Säuren wirken im ersteren Sinne, sie erhöhen die Haltbarkeit aber zumeist auf Kosten des Tonungsvermögens der gesilberten Papiere in Goldbädern in welchen die-

---

[1]) Aehnlich wie Kaolin wirkt Spodium; auch durch Erzeugen eines Niederschlages (Zusatz von Na_2CO_3- oder $NaCl$-Lösung in kleiner Menge) kann die Braunfärbung behoben werden, indem diese Niederschläge die organischen Substanzen einschliessen und mechanisch zu Boden reissen.

selben dann schwerer tonen. Auch lassen sich schwach ankopierte Bilder auf in sauren Bädern sensibilisiertem Salzpapiere oder Harzpapiere, schlecht mit dem hierfür gebräuchlichen Entwickler entwickeln (Valenta). Man verwendet, um die Papiere haltbar zu machen, meist Zusätze von Citronen- oder Weinsäure. Aus dem oben angegebenen Grunde eignen sich solche citronensäurehaltende Bäder weniger für Auskopierpapiere, welche nur im Goldtonbade getont werden sollen, wie z. B. das gewöhnliche Albuminpapier. Dagegen sind citronensäurehältige Silberbäder namentlich für Harz- und Albuminmattpapier, welche direkt auskopiert und im sauren Platintonbade oder in kombinierten Gold- und Platintonbädern getont werden sollen, gut geeignet.[1])

Silberbad nach Ost: Wasser 12 Thle., Silbernitrat 1 Thl., Citronensäure 1 Thl., Alkohol 1 Thl., vor dem Gebrauche ist dasselbe zu filtrieren.

Für die oben erwähnten Mattpapiere, welche platingetont werden sollen, empfiehlt sich folgendes Silberbad:

Wasser	100 Thl.
Slibernitrat . . .	12 „
Citronensäure . .	8 „

welches im filtrierten Zustande mit einer Schwimmdauer von 2 bis höchstens 3 Minuten verwendet wird. Die damit gesilberten und getrockneten Papier halten sich wochenlang weiss und kann deren Haltbarkeit noch dadurch gesteigert werden, dass man das Rohpapier vor dem Auftragen der Salzmasse mit einer 2 %igen Citronensäurelösung überstreicht.

Gewisse Nitrate z. B. Ammoniumnitrat, Magnesiumnitrat (siehe S. 69) u. A. wirken günstig auf die Haltbarkeit und bewirken, dass man Bäder mit einem bedeutend geringeren Silbergehalt verwenden kann, ohne dass die Albuminschichte bei Albuminpapieren gelöst wird (sparsame Silberbäder). Da jedoch diese Zusätze auch das Tonungsvermögen der Albuminpapierkopien herabsetzen, ist man von deren Gebrauch wieder abgekommen.

In sehr trockenen Klimaten sind Zusätze von hygroskopischen Substanzen[2]) zum Silberbade angezeigt, um dem Papiere den zur Herstellung brillanter Kopien nöthigen Grad von Feuchtigkeit zu ertheilen.

Prüfung der Silberbäder.

Die einfachste Methode der Prüfung, wie selbe in den Ateliers der Photographen häufig angewendet wird, ist jene der Dichtebestimmung mittels eines sogenannten „Argentometers". Es ist dies ein kleines Aräometer, welches den Gehalt einer reinen Silbernitratlösung an Silbernitrat direkt angiebt. Bei gebrauchten Positivbädern ist die Probe weit genauer als bei eben solchen Negativsilberbädern (J. Hughes), obwohl sie, wenn die Bäder längere Zeit in Verwendung waren, überhaupt keinen Anspruch auf besondere Genauigkeit machen kann. Für die Zwecke der Praxis ist übrigens die Genauigkeit der Angaben in vielen Fällen eine genügende, da in der Regel eine Gehaltsdifferenz von 1—2 %

[1]) Eder, Handb. d. Photogr., H. 12, 1898. S. 110.
[2]) Glycerin, Zucker.

nicht sehr in Betracht kommt; es empfiehlt sich bei alten Bädern anstatt auf 1 : 10 auf eine Aräometeranzeige von 1 : 9 zu bringen, wodurch man den etwaigen Anzeigefehler ziemlich ausgleicht.

Zur genauen Bestimmung des Silbergehaltes solcher Bäder sind ausschliesslich nur die chemischen Methoden geeignet. Ein solches von H. W. Vogel angegebenes Verfahren, welches sehr gute Resultate giebt und einfach in der Ausführung ist, besteht in einer Titrierung mit Jodkaliumlösung und Stärkekleister als Indikator. Die Methode erfordert zur Durchführung eine Jodkaliumlösung, welche in 1023,4 ccm genau 10 g Jodkalium enthält. Von dieser Lösung fällen 100 ccm genau 1 g Silbernitrat, sodass, wenn man ein Kubikcentimeter Silberlösung zur Probe verwendet, jedes verbrauchte Kubikcentimeter Jodkaliumlösung einem Prozent Silbernitrat entspricht, ferner eine 3 %ige Lösung von Kaliumnitrit in Wasser und einen 1 %igen Stärkekleister. Das Abmessen der zu titrierenden Silberlösung geschieht am einfachsten mit einer Vollpipette, (Fig. 3), welche bis zur Marke einem ccm entspricht. Aus derselben lässt man die Silberlösung in einen kleinen Glaskolben laufen und fügt einen Tropfen Salpetersäure, 3 Tropfen der Kaliumnitritlösung und 10—14 Tropfen Stärkekleister zu.

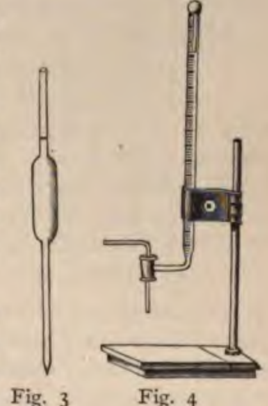


Fig. 3 Fig. 4

Die Jodkaliumlösung wird in eine geeignete Bürette (Fig. 4) welche in ganze und fünftel ccm getheilt ist gefüllt, auf den Theilstrich 0 durch Ablaufenlassen eingestellt und nur in kleinen Mengen durch Drehen des Gashahnes zur Silberlösung fliessen gelassen, während man diese schwenkt. Ist alles Silber als Jodsilber gefällt worden, so wirkt die freie salpetrige Säure auf einen weiteren Jodkaliumzusatz, es wird Jod frei, welches die Stärke blau färbt. Sobald also die Flüssigkeit bei Zusatz eines Tropfens Jodkaliumlösung blau gefärbt wird, liest man ab; die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter Jodkaliumlösung entspricht genau dem Prozentgehalt der geprüften Silberlösung an Silbernitrat.

Diese Probe ist für die Prüfung der Silberbäder in allen Fällen ausreichend, da Kupfer, Quecksilber und Fixiernatron, welche die Richtigkeit der Angaben beeinträchtigen würden, gewöhnlich in Silberbädern nicht vorkommen.

Eine Methode von allgemeiner Verwendbarkeit wurde von Volhard[1]) angegeben. Man löst 6 g Rhodanammonium in 1 Liter Wasser; da das Salz zu hygroskopisch ist, um es in bestimmter Menge sicher abwägen zu können, so stellt man es auf eine Normallösung von genau 10 g Silbernitrat in 1 Liter Wasser. Um den Titer der Rhodanlösung zu stellen, nimmt man 10 ccm Silberlösung und setzt 1 ccm einer Lösung von 5 Thln. Ferrisulfat in 100 Thln. Wasser zu. Dieses färbt sich mit Rhodanammonium tief roth; ist aber Silbersalz zugegegen, so verschwindet die Färbung unter Bildung eines Niederschlages von Rhodansilber. Man lässt nun

[1]) Dingler, Polyt. Journ. 1875.

888r

tropfenweise die Rhodanlösung zufliessen, so lange, bis die anfangs entstehende rothe Farbe beim Umschütteln bestehen bleibt. Angenommen, man habe dazu 9,6 ccm verbraucht, so verdünnt man die Rhodanlösung von 960 ccm auf 1 Liter und erhält so eine Lösung, von welcher 1 ccm = 1 g Silbernitrat in 100 ccm Flüssigkeit entspricht.

Silbernitrit (salpetrigsaures Silber) $AgNO_2$, MG = 153,7. Entsteht, wenn man eine Lösung von Silbernitrat mit Kaliumnitrit versetzt, sowie beim Schmelzen von Silbernitrat. Es ist in Wasser schwer löslich und wurde von Wood[1]) als Sensibilisator für Aristo-Emulsionen an Stelle des Silbernitrates empfohlen, wobei es den Vorzug der grösseren Haltbarkeit des Papieres mit sich bringen soll.

Silbercarbonat (kohlensaures Silber) Ag_2CO_3, MG. = 275,4, wird durch Fällen einer Silbernitratlösung mit einem wasserlöslichen Carbonat als lichtgelber, lockerer Niederschlag erhalten, welcher in kohlensäurehältigem Wasser nur wenig (1:1000) löslich ist.

Das Silbernitrat ist lichtempfindlich und wird durch Wärme zersetzt.

Mit Bromsalzen in wässeriger oder gelatinöser Lösung digeriert, setzt es sich in Bromsilber um; auf dieser Reaktion beruht der Gelatineemulsionsprozess von Henderson. (Siehe diesen). Behandelt man frisch gefälltes Silbercarbonat mit überschüssigem Ammoniak, so löst es sich leicht auf. Dabei entweicht schon in der Kälte stets Kohlensäure; es dürfte (nach Eder) die Verbindung „$Ag_2CO_3 \cdot 4\,NH_3$“ entstehen.

Silberchlorid (Chlorsilber) AgCl, MG. = 143,1. Findet sich in der Natur als Hornsilber; es wird erhalten, wenn man zur Lösung eines Silbersalzes Salzsäure oder ein Chlorid hinzugiebt. Es bildet, so dargestellt, einen weissen käsigen Niederschlag, welcher sich am Lichte rasch violett färbt. Silberchlorid schmilzt bei 260 °C. zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer metallisch glänzenden hornartigen Masse erstarrt. Das Chlorsilber ist in Wasser und verdünnter Salzsäure unlöslich, dagegen löst es sich in Auflösungen von Natriumchlorid, Magnesiumchlorid, Natriumsulfit, Ammoniumsulfit, Ammoniumcarbonat, Ammoniak, Magnesiumchlorid, Cyankalium, Natriumthiosulfat, Ammoniumthiosulfat, Rhodansalzen, endlich in Thiosinamin und Thiocarbamidlösungen.

Ueber die Löslichkeitsverhältnisse des Chlorsilbers wie auch jene des Bromsilbers und Jodsilbers gegenüber diesen Lösungsmitteln giebt die Tabelle auf Seite 101 Aufschluss.[2])

Der Vorgang beim Lösen von Chlorsilber in Fixiernatron wurde S. 55 besprochen. Die Lösung des Chlorsilbers in Ammoniak geht unter Bildung von Silberammoniumchlorid vor sich, welches von Säuren unter Abscheidung von Chlorsilber zersetzt wird. Aus der ammoniakalischen Lösung krystallisiert es in Würfeln.

Die Löslichkeit des Chlorsilbers in Ammoniak wächst bei sonst gleichen Verhältnissen mit der Temperatur. Sättigt man eine Lösung

---

[1]) Photogr. Corresp. 1893, S. 437.

[2]) E. Valenta, Sitzungsb. d. kais. Akad. der Wissensch., Wien, 1894, Bd. 103.

Lösungsmittel	Konzentration	100 g Lösung vermögen aufzulösen Gramm:			Anmerkungen:
		Ag Cl	Ag Br	Ag J	
Natriumthiosulfat . . .	1 : 100	0,40	0,35	0,03	Die Bestimmungen wurden bei 20° C. gemacht.
"	5 : 100	2,00	1,90	0,15	
"	10 : 100	4,10	3,50	0,30	
"	15 : 100	5,50	4,20	0,40	
"	20 : 100	6,10	5,80	0,60	
Ammoniumthiosulfat . .	1 : 100	0,57	—	—	Für Brom- und Jodsilber ergab sich ein ähnliches Auflösungsvermögen wie bei Natriumthiosulfat.
"	5 : 100	1,32	—	—	
"	10 : 100	3,92	—	—	
Natriumsulfit	10 : 100	0,44	0,04	0,01	25° C.
"	20 : 100	0,95	0,08	0,02	
Ammoniumsulfit	10 : 100		Spuren		
Ammoniumcarbonat . . .	10 : 100	0,05	—	—	
Ammoniak	3 proz.	1,40	—	—	
"	15 "	7,58	—	—	
Magnesiumchlorid . . .	50 : 100	0,50	—	—	
Cyankalium	5 : 100	2,75	6,55	8,23	25° C.
Rhodanammonium . . .	5 : 100	0,08	0,21	0,02	20° C.
"	10 : 100	0,54	2,04	0,08	
"	15 : 100	2,88	5,30	0,13	
Rhodankalium	10 : 100	0,11	0,73		25° C.
Rhodancalcium	10 : 100	0,15	0,53	0,03	
Rhodanbarium	10 : 100	0,20	0,35	0,02	
Rhodanaluminium . . .	10 : 100	2,02	4,50	0,02	
Thiocarbamid	10 : 100	0,83	1,87	0,79	25° C.
Thiosinamin	1 : 100	0,40	0,08	0,00	
"	5 : 100	1,90	0,35	0,058	
"	10 : 100	3,90	0,72	0,09	

von Ammoniak mit Chlorsilber bei 10° und kühlt auf 0° ab, so scheiden sich Krystalle ab. Bei mittlerer Konzentration der Lösung haben dieselben die Zusammensetzung $AgCl \cdot 5\,NH_3$, aus sehr konzentrierten Lösungen $AgCl \cdot 3\,NH_3$. (R. Jarry).[1])

Das Chlorsilber absorbiert 10% gasförmiges Ammoniak und bildet mit demselben eine weisse Verbindung ($2\,AgCl \cdot 3\,NH_3$), welche das Ammoniak beim Erwärmen auf 38° C. wieder vollständig abgiebt. In konzentrierten Lösungen von Silbernitrat ist Chlorsilber etwas löslich; aus dieser Lösung wird es beim Verdünnen derselben mit Wasser wieder vollkommen ausgeschieden. Jod- und Bromsalze vermögen in wässeriger Lösung das Chlorsilber in Jod- resp. Bromsilber umzusetzen, man kann daher eine weisse Chlorsilberschichte durch Baden in Brom- oder Jodkaliumlösung in die entsprechenden Silbersalze umwandeln, wobei dieselbe sich gelb färbt.

[1]) Comptes rend. de l' acad. d. Sciences, S. 124. Bd. 288 — 291.

Im Lichte geht das Chlorsilber in Silbersubchlorid Ag_2Cl über und färbt sich violett, dabei wird Chlor abgespalten:

$$2\,AgCl = Ag_2Cl + Cl$$

Im Dunklen geht, wenn das Chlorsilber in einer zugeschmolzenen Glasröhre eingeschlossen war, sodass das Chlor nicht entweichen konnte, die Reaktion umgekehrt vor sich und es wird wieder Chlorsilber gebildet:

$$Ag_2Cl + Cl = 2\,AgCl$$

(von Abel zur Konstruktion eines Aktinometers verwendet).

Bei Gegenwart von Silbernitrat ist das Chlorsilber weit lichtempfindlicher als für sich, indem das erstere als chemischer Sensibilisator wirkt. Die Auskopierpapiere enthalten deshalb alle mehr oder weniger freies Silbernitrat oder andere lösliche Silbersalze. Desgleichen wirkt Ammoniak als chemischer Sensibilisator; man macht hiervon Gebrauch, um die Chorsilberpapiere lichtempfindlicher zu machen (Räuchern mit Ammoniak). Auch Kaliumnitrit wird zu diesem Zwecke als Sensibilisator benutzt (Abney).

Auf der Zersetzung des Chorsilbers im Lichte beruhen die meisten Silberkopierprozesse. Wenn man auf geeigneten Papiere (Rives oder Steinbach Rohpapier) durch Behandeln mit Kochsalzlösung und hierauf mit Silbernitratlösung eine Chlorsilberschichte erzeugt und diese Schichte nach dem Trocknen unter einem Negative belichtet, so erhält man eine positive Kopie. Diese ist flau, wenn kein Silbernitratüberschuss vorhanden war, im anderen Falle werden kräftige Bilder erhalten (Kopien auf Salzpapier). Die Empfindlichkeit solcher Kopierpapiere kann wesentlich gehoben werden, wenn man dieselben vor dem Kopieren Ammoniakdämpfen aussetzt. Um das Einsinken des Bildes zu verhindern, wird dasselbe statt mit einer reinen Lösung von Kochsalz oder Salmiak mit einer solchen Lösung, welche ausserdem Gelatine-Stärkekleister (Arow-Root), verschiedene Harze z. B. französisches Kolophonium (Valentas Harzemulsionspapier), Schellack (v. Hübls Arow-Root-Harzpapier) enthält, präpariert. Um die Papiere haltbar zu machen, wird dem Positiv-Silberbade Citronensäure zugesetzt. Beim Kopieren wird Silbersubchlorid gebildet, welches beim Fixieren mit Fixiernatronlösung in Silber und Silberchlorid zerfällt; das letztere wird gelöst.

Beim Chlorsilber-Albuminprozess, wie er von den meisten Photographen angewendet wird, kommt neben Chlorsilber und Silbernitrat, noch das beim Silbern des mit einer Albuminschichte versehenen Rohpapieres entstehende unlösliche Silberalbuminat in Betracht, welches auf die Farbe der Kopien, den Glanz der Bilder und auf die Anzahl der wiedergegebenen Tonstufen (Gradation) von Einfluss ist (siehe „Albumin").

Wenn man die Fällung des Chlorsilbers aus Silbernitrat mit einem Chloride in einem geeigneten, etwas dickflüssigen indifferenten Mittel vornimmt, so erhält man eine milchige Flüssigkeit in welcher das Chlorsilber fein und gleichmässig vertheilt ist: eine Chlorsilberemulsion. Als indifferentes Mittel, welches die Eigenschaft haben muss, beim Eintrocknen eine klare feste Schichte zurückzulassen, verwendet man

Gelatinelösungen, Pflanzenalbumin oder Kollodion (siehe diese). Solche Emulsionen geben, wenn sie auf Glasplatten oder Papieren entsprechend dick aufgegossen werden, nach dem Eintrocknen lichtempfindliche Schichten und werden in der Photographie zur Herstellung von Platten und Papieren verwendet.

Die folgende Tabelle giebt die äquivalenten Mengen jener wichtigen Chloride, welche zur Bereitung von Chlorsilberemulsionen Verwendung finden und welche zur Umsetzung von 100 g Silbernitrat in Chlorid erforderlich sind.

Ammoniumchlorid	NH_4Cl	31,5 g
Natriumchlorid	$NaCl$	34,4 „
Lithiumchlorid	$LiCl$	25,0 „
Calciumchlorid	$CaCl_2$	32,6 „
Calciumchlorid	krystallisiert $CaCl_2 + 6 H_2O$	64,4 „
Strontiumchlorid	„ $SrCl_2 + 6 H_2O$	78,3 „
Magnesiumchlorid	„ $MgCl_2 + 6 H_2O$	59,7 „
Zinkchlorid	$ZnCl_2$	40,0 „
Cadmiumchlorid	$CdCl_2$	53,8 „

Chlorsilberemulsionen, welche für den Entwicklungsprozess bestimmt sind, enthalten keinen Ueberschuss an löslichen Silbersalzen. Solche Emulsionen dienen zur Herstellung von Diapositiv- und Opalplatten sowie für Entwicklungspapier.

Im Folgenden ist eine gute Vorschrift zur Darstellung einer solchen Emulsion für den ersteren Zweck mit Gelatinelösung als Emulsionsflüssigkeit gegeben.[1])

A) 50 ccm Wasser 30 g Silbernitrat
B) 200 „ „ 25 „ Gelatine 15 g Chlornatrium
C) 250 „ „ 25 „ Gelatine (Winterthur).

In der Dunkelkammer wird A warm mit C gemischt und unter Umschütteln nach und nach zu B gegeben. Nach dem Abkühlen und Erstarren wird zerkleinert, gewaschen, die Emulsion geschmolzen und gegossen. Exposition im Tageslichte $^1/_2$ — 2 Minuten. Entwickler: a) 60 g Kaliumoxalat, 2,5 g Ammoniumchlorid, 1 g Kaliumbromid, 500 ccm Wasser. b) 10 g Ferrosulfat, 8 g Citronensäure, 8 g Alaun, 500 ccm Wasser; a und b werden zu gleichen Theilen gemischt angewendet.

Die für den Auskopierprozess bestimmten Emulsionspapiere enthalten neben freiem Silbernitrat, verschiedene organische Säuren z. B. Weinsäure, Citronensäure (Chlorcitratemulsion). In den Handel kommen Chlorsilbergelatine- (Aristo-) ferner Chlorsilberkollodion- und Pflanzeneiweisspapiere. Die Auskopieremulsionen werden auch zum Präparieren von Platten (Diapositiv- und Opalbilder) verwendet.

Zur Herstellung von Aristopapieren eignet sich nach des Verfassers Versuchen[2]) die folgende Emulsion: I) Silbernitrat 32 g, Citronensäure 8 g, und Wasser 160 ccm. II) Gelatine 96 g, Chlorammonium 2,8 g, Wasser 700 ccm. — III) Weinsäure 2,8 g, Natriumdicarbonat 1,4, Alaun 2,8 g und Wasser 140 ccm.

Das Silbernitrat wird heiss gelöst, die Gelatine im Wasser quellen gelassen und dann am Wasserbade geschmolzen. Die Weinsäure wird im Wasser gelöst, dann Natriumdicarbonat zugesetzt und dann der Alaun.

II und III werden bei 50—60° C. gemischt und dann bei gelbem Lichte Lösung I, welche ebenfalls auf 50—60° C. erwärmt wurde, in kleinen Partien unter

[1]) Vorschriften zur Herstellung von Kollodionemulsionen (siehe „Kollodionverfahren").

[2]) Photogr. Corresp. 1897, S. 436.

Schütteln zugesetzt und die Emulsion durch entfetteten Hanf oder Baumwolle filtriert. Das Giessen des Papieres erfolgt im Grossen mit der Giessmaschine. Im Kleinen präpariert man die Bogen am besten durch Schwimmenlassen auf der Emulsion, und Trocknen der auf einer ausnivellierten Glasplatte erstarren gelassenen Schichte in einem nicht zu warmen Raum, wo die Papiere mit Klammern auf Schnüren aufgehängt werden. Ein Zusatz von 0,5 ccm 10%iger Chromsäurelösung auf 100 ccm Emulsion macht dieselbe zum Kopieren sehr flauer Negative geeignet. (Valenta).

Als Tonfixierbad für dieses Papier eignet sich das einfache Tonfixierbad (s. Tonbäder) von Valenta, ferner folgendes Rhodangoldtonbad:

A) Wasser 1000 ccm, Natriumacetat geschmolzen 40 g, Chlorgoldlösung (1 : 100) 100 ccm. — B) Wasser 1000 ccm, Rhodanammonium 40 g, Chlorgoldlösung (1 : 100) 100 ccm. Zum Gebrauche mischt man 50 A 50 B und 100 Thl. Wasser.

In der Photoxylographie verwendet man mit Vortheil eine Chlorsilbergelatineemulsion zur Präparation der Holzstöcke, auf welche das vom Holzschneider zu schneidende Bild kopiert werden soll.

Man stellt nach A. Lainer[1]) folgende Lösungen her:

a)	Gelatine	1 g,
	Wasser	30—50 ccm.
b)	Chlorammonium	10 g,
	Wasser	100 ccm.
c)	Silbernitrat	10 g,
	Wasser	50 ccm.
d)	Citronensäure	30 g,
	Wasser	60 ccm.

Die einzelnen Bestandtheile werden in einer Reibschale unter fortwährendem Verreiben mit dem Pistille in folgender Reihenfolge gemischt:

Gelatine-Lösung a	5 ccm,
Lösung b	1 ccm,
Zinkweiss	5 g,
Lösung c	8 ccm,
Lösung d	3 ccm.

Die Lösung c wird allmählich zugefügt. Unmittelbar vor dem Aufstreichen dieser Mischung setzt man unter raschem Verreiben 1 ccm heisses Wasser zu.

Das Aufstreichen geschieht mit einem 2—4 cm breiten weichen Pinsel, dann wird mit einem etwa 7 cm breiten Dachshaarpinsel die dünne Schicht egalisiert.

Das Kopieren geschieht im Sonnenlichte oder bei gutem Tageslichte. Das Fixieren kann im gewöhnlichen Fixiernatron- oder im Tonfixierbade vorgenommen werden.

Chlorsilber zersetzt sich unter dem Einflusse des galvanischen Stromes unter Abscheidung von Silber und Chlor. Wenn man daher ein auf einer Kupferplatte befindliches Chlorsilberbild in geeigneter Weise in eine galvanische Zelle einschaltet, so bildet sich $CuCl_2$ und die Platte wird da, wo sie mit dem Chlorsilber in Berührung war, den an den betreffenden Stellen vorhandenen Mengen des Letzteren entsprechend tief geätzt. Man erhält so eine Kupferdruckplatte. (Verfahren von Obernetter[2]).

---

[1]) Anleitung zur Ausübung der Photoxylographie 1894, Verlag von W. Knapp, Halle a. S., S. 10 u. f. Siehe auch Eders Recepte und Tabellen.

[2]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1888, S. 328.

Silberbromid (Bromsilber) AgBr, MG. = 187,5. Wenn man zur Lösung eines Silbersalzes ein lösliches Bromid fügt, entsteht ein hellgelber, pulveriger Niederschlag von Bromsilber.

Das Bromsilber hat die Dichte 5,8—6, mit Ammoniak färbt es sich weiss; es ist in demselben nur schwer löslich (1 : 1000). Warme Bromkaliumlösung ist ein schlechteres Lösungsmittel als Bromammoniumlösung, welche fast doppelt soviel Bromsilber als diese aufzunehmen vermag. Das beste Lösungsmittel ist Cyankalium; eine 5%ige Lösung vermag 6,55% Bromsilber zu lösen. Desgleichen ist Natriumthiosulfit ein vorzügliches Lösungsmittel und es ist deshalb fast allgemein als Fixiermittel für Bromsilbergelatineplatten in Verwendung, 100 Thle. 20%ige Fixiernatronlösung vermögen 5,8 Thle. Bromsilber zu lösen. (Siehe Tabelle über die Löslichkeit des Chlor-, Brom- und Jodsilbers. S. 101).

Aus einer konzentrierten ammoniakalischen Bromsilberlösung scheiden sich nach den Versuchen von Elsdens[1]), wenn man dieselbe mit Wasser verdünnt, oder sie der freiwilligen Verdunstung überlässt, Krystalle aus, welche wahrscheinlich aus einer Verbindung von Bromsilber mit Ammoniak bestehen und je nach der Art der Bildung ein verschiedenes Verhalten zeigen. Daneben wird stets körniges Bromsilber abgeschieden.

Nach Stas[2]) existieren mehrere Modifikationen von Bromsilber, flockiges, pulveriges, körniges und krystallisiertes (geschmolzenes) Bromsilber, von welchen dem körnigen Bromsilber die grösste Lichtempfindlichkeit zukommt.

Das Bromsilber ist unter allen Silbersalzen das lichtempfindlichste; es bildet den Hauptbestandtheil der Bromsilbergelatinetrockenplatten, welchen die Photographie wohl zumeist die vielfache Anwendung und den Aufschwung der letzten Jahrzehnte zu verdanken hat. Wenn man eine Lösung von Silbernitrat mit einer gelatinehältigen Lösung von gewissen Bromsalzen, deren Menge im Ueberschusse gegen das Silbernitrat ist, mischt, so erhält man eine Emulsion, in welcher pulveriges Bromsilber fein vertheilt ist. Dasselbe ist relativ ziemlich wenig empfindlich gegen Licht (ungereiftes Bromsilber) die hohe Empfindlichkeit, welche die Bromsilbergelatineplatten des Handels auszeichnet, erhält das Bromsilber erst durch den sogenannten „Reifungsprozess", wobei es in körniges Bromsilber übergeht. Das körnige „gereifte Bromsilber" zeichnet sich durch sehr hohe Lichtempfindlichkeit aus. Das bei der Belichtung in der Camera entstehende unsichtbare „latente Lichtbild" kann mit Hülfe von geeigneten Entwicklern hervorgerufen werden, indem bei diesem Vorgange die minimalen Mengen von Ag_2Br, welche bei der Belichtung entstanden sind, vom Entwickler reduziert werden und sich die Reduktion nach Liesegang entsprechend der Gleichung: $Ag + AgBr = Ag_2Br$, welches vom Entwickler wieder reduziert wird u. s. w. fortsetzt, bis die Gelatineschichte nur mehr Silber und Silberbromid enthält, welches Letztere beim Fixieren mit Natriumthiosulfatlösung gelöst wird.

---

[1]) Photogr. News 1881, S. 174.

[2]) Annal. d. Chim. et Phys., 5. Bd. 1874.

Die Herstellung der lichtempfindlichen Emulsion wird von den Trockenplattenfabriken im grossen Massstabe betrieben. Man unterscheidet der Hauptsache nach 3 Arten der Emulsionsbereitung nämlich: 1) Methode mit Silberoxydammoniak; 2) Das Siedeverfahren; 3) Das kalte Verfahren.

Die Methode der Emulsionsbereitung mit Silberoxydammoniak eignet sich sowohl zur Herstellung von weniger empfindlichen Emulsionen als auch von hochempfindlichen sogenannten Rapid-Emulsionen. Für weniger empfindliche Trockenplatten, welche sehr klar und kräftig arbeiten, empfiehlt J. M. Eder[1]) folgendes Verfahren:

Lösung A)	Ammoniumbromid	20 g
	(oder Kaliumbromid . . .	24 g)
	Kaliumjodid (Lösung 1 : 10) .	3 ccm
	Gelatine (hart)	20 g
	Wasser (destilliert)	250 ccm
Lösung B)	Silbernitrat	30 g
	Wasser (destilliert)	250 ccm

Man lässt die Gelatine quellen und fügt, nachdem man bis zur Lösung am Wasserbade erwärmt hat, die übrigen Bestandtheile der Lösung A hinzu, worauf man auf 30—40° C. abkühlen lässt. Zur Lösung B wird soviel Ammoniak (Spez. Gew. =0,91) gegeben, bis der anfangs entstandene Niederschlag gelöst ist. Man giesst nun diese Lösung in der Dunkelkammer bei rothem Lichte, ohne sie zu erwärmen, portionsweise unter Umschütteln in Lösung A, wobei eine Emulsion erhalten wird, welche man im Wasserbade bei 30—40° C. während 30—45 Minuten digeriert. Es werden nun noch 15—20 g harte Gelatine in Wasser quellen gelassen, geschmolzen und zur Emulsion gegeben. Diese Emulsion wird in einer flachen Porzellanschale erstarren gelassen, nach 12 Stunden zerschnitten oder in Nudeln gepresst (durch weitmaschigen Stoff) in fliessendem Wasser einige Stunden gewaschen, geschmolzen und nach eventuellem Zusatz von Alaun und Kaliumbromid auf Glasplatten vergossen. Die mit Hülfe dieser Emulsion hergestellten Trockenplatten besitzen eine Empfindlichkeit von 15—17° W. [2])

Hochempfindliche, sogenannte „Rapid-Platten" von 23—25° W. erhält man durch Erhöhung der Temperatur beim Mischen der Emulsion (bis 50° C. aber nicht darüber) und Digerieren während 45 Minuten, oder durch Mischen und Digerieren bei niedrigerer Temperatur durch längere Zeit (1—2 Stunden); zur Verminderung der Schleierbildung setzt man im ersteren Falle 3—4% Jodsalz vom Gewichte des Bromsalzes zu.

Die saure Siedemethode giebt Platten, welche eine Empfindlichkeit von 15—17° W. besitzen und weich und brillant arbeiten. Man bereitet folgende Lösungen:

A)	Bromammonium	20 g,	harte Gelatine	20 g
	Jodkaliumlösung (1 : 10)	6 ccm,	destilliertes Wasser	200 ccm
B)	Silbernitrat	30 g,	destilliertes Wasser	125 ccm
C)	Harte Gelatine	20 g,	Wasser	200 ccm

Nach erfolgter Quellung der Gelatine resp. Lösung der Salze werden A, B u. C im Wasserbade bei 60° C. digeriert, bis die Lösung der Gelatine erfolgt ist, dann wird B in A portionsweise unter Schütteln gegossen und diese konzentrierte „Emulsion" im Wasserbade bei Siedehitze 30 Minuten digeriert. Dann wird sie in die inzwischen abgekühlte Lösung C gegossen, gut geschüttelt, in eine Tasse ausgegossen, erstarren gelassen, gewaschen u. s. w. (Eder a. a. O.).

Von den „Verfahren der kalten Emulsionsbereitung" ist jenes von Henderson[3]) am gebräuchlichsten. Man erzielt mit diesem Verfahren Platten von

---

[1]) Handb. d. Photogr. III. Thl. (1890).

[2]) ° W = Grade des Warnerke'schen Sensitometers. S. Eders Handbuch der Photographie, Bd. I, 1. Hälfte S. 427.

[3]) Siehe Eders Jahrbücher d. Photographie.

17—22° W. Empfindlichkeit, welche in der Regel sehr weich arbeiten. Man löst zur Ausführung des Verfahrens in einem Kochkolben 2—3 g Gelatine in 75 ccm Wasser bei 50° C., fügt dann 3 g Ammoniumcarbonat, ferner 22 g Bromammonium, 3 ccm Jodkaliumlösung (1 : 10) und schliesslich 200 ccm Alkohol (92%igen) und 9 ccm Ammoniak (D = 0,91) hinzu und lässt erkalten. In der Dunkelkammer wird nun bei rothem Lichte eine Lösung von 30 g Silbernitrat in 150 ccm Wasser zu obiger Lösung unter Umschütteln in kleinen Portionen gegeben und die Emulsion 10 Stunden (über Nacht) stehen gelassen, wobei dieselbe reift. Dann werden 40 g Winterthurgelatine in soviel Wasser, dass selbe gerade bedeckt erscheint, quellen gelassen. Das überschüssige Wasser wird abgegossen, die Gelatine geschmolzen und zur vorher auf 35° C. erwärmten dünnen Bromsilberemulsion gegeben, geschüttelt und erstarren gelassen. Nach 1—2 Stunden wird zerkleinert, gewaschen u. s. w.

Obernetters „kalter Emulsionsprozess“ besteht darin, dass man in 100 ccm Wasser 10 g krystallisierte Soda und 8 g Citronensäure löst und diese Flüssigkeit mit einer Lösung von 50 g Gelatine in 500 ccm Wasser mischt; man setzt sodann unter Umrühren 100 g Silbernitrat in 200 ccm Wasser gelöst zu. In einer flachen Porzellantasse wird über Nacht erstarren gelassen, die Emulsion mit einem Hornspatel zerkleinert und mit einer Lösung von 30 g krystallisierter Soda und 100 g Bromammonium in 500 ccm Wasser übergossen. Man lässt sie 6—18 Stunden stehen und rührt von Zeit zu Zeit mit einem Glasstabe um, hierauf wird die Emulsion gewaschen und geschmolzen; auf je 100 ccm Emulsion werden 5 ccm Alkohol und 2—5 Thle. Eiweiss zugesetzt. Diese Emulsion giebt weniger empfindliche, aber gut zeichnende Negative und soll sichere Resultate liefern.

Prestwich[1]) empfahl der Bromsilbergelatine-Emulsion verkochte Stärke 1 Thl. auf 3 Thl. Gelatine zuzusetzen, eine solche Emulsion giebt lichthoffreie Schichten. Dieser Zweck wird in England durch einen Unterguss von sehr wenig empfindlicher Emulsion erreicht, auf welchem die hochempfindliche Bromsilber-Emulsionsschichte sich befindet. (Sandell-Platten)[2]). Magerstedt[3]) empfiehlt zu diesem Zwecke gefärbte Gelatineuntergüsse zu verwenden. Hierzu eignen sich folgende Farbstoffe:

1) Rothe Farbstoffe der Rosanilinreihe
2) Rosolsäurefarbstoffe
3) Coralline
4) Aurin
5) Safraninfarbstoffe
6) Phosphin
7) Uranin

Die Zwischenschichte zwischen Glas und lichtempfindlicher Schicht wird beim Fixieren im sauren Fixierbade entfärbt.

Für die Zwecke der Photographie mittels der Röntgen'schen X-Strahlen verwendet man Platten mit sehr dicker Schichte und solche mit doppelter Schichte, wodurch die Empfindlichkeit erhöht und die Expositionszeit wesentlich verkürzt wird. Noch besser eignen sich „Films mit zwei Schichten“[4]) zu diesem Zwecke.

Zur Herstellung von Photographien in natürlichen Farben nach Lippmann werden Bromsilbergelatine-Trockenplatten gewünscht, welche „fast kornlos“ sind. Dies erreicht man durch Mischen von Bromkalium-Gelatinelösung mit Silbernitrat-Gelatinelösung bei möglichst niedriger Temperatur, sofortiges Vergiessen der Emulsion, Waschen der Platten und Trocknenlassen.

---

[1]) Brit. Journ. Photogr. 1894, S. 170.
[2]) Eders Jahrbuch f. Photogr. f. 1893, S. 378.
[3]) D. R. P. 1892, No. 73101.
[4]) Solche Films erzeugt die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation und Dr. M. Levy in Berlin.

Nach des Verfassers Versuchen[1]) lassen sich solche Platten in folgender Weise herstellen. Man bereitet sich zwei Lösungen:

A) Gelatine 10, Wasser 300, Silbernitrat 6 Thl.
B) Gelatine 20, Wasser 300, Bromkalium 5 Thl.

Diese Lösungen werden auf 35° C. abgekühlt und beim Ausschluss des Tageslichtes A unter Rühren portionsweise in B gegossen, wobei eine nur sehr schwach opalisierende Flüssigkeit entsteht. Die Emulsion wird nun mit dem geeigneten Sensibilisator versetzt. (Cyaninlösung (1 : 500) 4 ccm, Erythrosinlösung (1 : 800) 4 ccm mischen, auf je 100 ccm Emulsion 2—4 ccm zufügen), über entfetteten Hanf filtriert und vergossen. Die Platten werden auszentrifugiert, erstarren gelassen, kurz gewaschen (5—10 Minuten) und getrocknet.

Als Entwickler dient der Lumièresche Entwickler in nachstehender etwas veränderter Form:

A) Wasser 100 ccm, Pyrogallol 1 g
B) Wasser 200 ccm, Bromkalium 20 g, Ammoniak (D = 0,960 bei 10° C.) 67 ccm.

Man mischt von A 10 ccm, von B 20 ccm mit 70 ccm Wasser. Fixiert wird mit 4—5 %iger Cyankaliumlösung.

Für die Zwecke des Positivprozesses wird Bromsilbergelatineemulsion auf mit Gelatine vorpräpariertes Papier gegossen (Bromsilberpapier).

Als Emulsion für diesen Zweck empfiehlt Eder eine Jodbromemulsion, und zwar:

A) Bromammonium 18 g, Jodkalium 2—4 g, Gelatine 50—80 g, Wasser 400 ccm.

B) Silbernitrat 30 g, Wasser 400 ccm.

Man erwärmt beide Lösungen auf 50—60° C. und trägt B partienweise unter Umrühren in A bei rothem Lichte ein, lässt $^1/_4$—1 Stunde reifen und giesst zum Erstarren aus u. s. w.

Prestwich[2]) setzt der Bromsilberemulsion für Positivpapier Stärke zu, wodurch matte Schichten erhalten werden. Das Gleiche empfiehlt Junk[3]), welcher ein D. R. P. (83049) auf sein Verfahren mit „Bromsilberstärkeemulsion" nahm.

Bromsilbergelatinepapier wird auch zur Herstellung von Negativen verwendet. Solches Negativpapier wird mit Hülfe eines möglichst wenig Struktur aufweisenden dünnen transparenten Papieres hergestellt. Die Negative werden mittels einer Lösung von Vaseline in Benzol vollkommen transparent gemacht. — Negativpapier wird, da es keine Lichthöfe giebt, billiger als Platten zu stehen kommt und insbesondere da bei grösseren Formaten die Narbenstruktur des Papieres weniger stört, neuester Zeit häufig an Stelle von Trockenplatten verwendet.[4])

Für denjenigen, welcher sich mit der Herstellung von Bromsilbergelatinetrockenplatten befassen will, sollen folgende allgemeine Gesichtspunkte die Emulsionsbereitung betreffend erwähnt werden:

Die Umsetzung des Silbersalzes mit den Haloidsalzen erfolgt in der Weise, dass zuerst das Jodsalz, dann das Bromsalz und zuletzt das Chlorsalz umgesetzt wird.

Da es praktisch nicht durchführbar erscheint, die Mengen der angewendeten Haloidsalze so zu nehmen, dass eine absolut genaue Absättigung des Silbersalzes

[1]) Näheres siehe: E. Valenta, Photographie in natürl. Farben, Verlag von W. Knapp in Halle a. S., 1894.
[2]) A. a. O.
[3]) Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1896. S. 482.
[4]) Sehr gutes derartiges Negativpapier erzeugt die Firma O. Moh in Görlitz, Schlesien, Deutschland.

erfolgt und da andererseits ein Ueberschuss von Silbernitrat zur Schleierbildung Veranlassung geben könnte, arbeitet man mit einem Ueberschuss von Haloidsalz, dieser Ueberschuss ist bei Bromsilbergelatine an bestimmte Grenzen gebunden und ist das beste Verhältniss nach Eder 4 Thl. Bromkalium (3.3 Thl. Bromammonium) auf 5 Thl. Silbernitrat.

Nach Debenham[1]) ist es nothwendig, wenn man hochempfindliche Emulsionen herstellen will, mit einem grossen Ueberschusse von Bromkalium (die doppelte Menge des zur Fällung des Silbernitrates erforderlichen Salzes) zu arbeiten.

Wenn man eine zur Gallerte erstarrte Bromsilbergelatineemulsion bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlässt, tritt ein Reifen derselben ein, das Bromsilberkorn vergrössert sich und die Emulsion wird lichtempfindlicher, auch das zweimalige Umschmelzen der Emulsion übt einen günstigen Einfluss auf die Empfindlichkeit und man benutzt diese Thatsache zur Herstellung hochempfindlicher Emulsionen, indem man wenig empfindliche, aber schleierfreie Emulsionen nach dem Waschen schmilzt, erstarren lässt und im Eiskasten 1 bis 3 Wochen aufbewahrt, bevor man sie abermals schmilzt und vergiesst. Zumeist wird jedoch das „Reifen" durch Digerieren der Emulsion in der Wärme bewirkt.

Beim Reifen des Bromsilbers tritt eine Veränderung in der Farbe ein, gereiftes Bromsilber zeigt eine gelbgrüne Farbe und lässt blau- bis rothviolettes Licht durch; bei zu lange andauernder Digestion in der Wärme wird das Bromsilber grobkörnig (Körner bis $^4/_{100}$ mm Durchmesser), welcher Vorgang durch Abwesenheit von Bromsalzüberschuss und zu hohe Temperatur begünstigt wird. Solches Bromsilber giebt schleierige Platten. — Man soll daher die Temperatur von 60° C. nicht überschreiten resp. bei Siedeemulsionen nicht länger als eine halbe Stunde digerieren.

Es ist ferner nicht gleichgültig, ob man beim Mischen von Bromsalz und Gelatine mit Silbernitrat die Lösungen mit viel oder wenig Wasser verdünnt hat. Mit wenig Wasser verdünnte Emulsionen reifen rascher. (Monckhoven.) Dies ist insbesondere beim Siedeprozess von Wichtigkeit. Die konzentrierte Emulsion muss jedoch, wenn sie kein klumpiges Bromsilber ausscheiden soll, genügend Gelatine (etwa 10 %) enthalten. Ein geringerer Gelatinezusatz giebt bei normaler Wassermenge ein sehr feines Korn und verringert die Gefahr der Schleierbildung, sowohl bei Siede- als auch Ammoniakemulsionen.

Von grösserem Einfluss auf die Steigerung der Empfindlichkeit ist die Gegenwart von Ammoniak, resp. Alkalien in der Emulsion. Dies führt Eder bei Ammoniak darauf zurück, dass dasselbe geringe Mengen Bromsilber löst, welches durch Wasser als empfindlicheres Präparat gefällt wird; ferner entfernt es Spuren schädlicher Säuren und endlich bewirkt es eine rasche molekulare Umlagerung des unempfindlichen in das empfindliche Bromsilber. Die Uebelstände der Anwendung von Ammoniak bestehen in zu grosser Intensität, Neigung zur Schleierbildung und schlechtes Haften der Emulsion am Glase („Kräuseln" der Platten).

Das Ammoniak kann entweder der neutralen oder sauren Bromsilberemulsion zugesetzt werden oder man fügt es bereits beim Mischen zu, indem man entweder die Bromsalzlösung damit versetzt oder die Silbernitratlösung, in welch letzterem Falle die Silbernitratlösung nicht zu erwärmen ist. Das letztere Verfahren gestattet eine kürzere Digestionsdauer ($^1/_2$ — $^3/_4$ Stunde) bei niedriger Temperatur (40—45° C.), während man bei Zusatz des Ammoniaks zur Bromsilber-Gelatinelösung bei höherer Temperatur bis 60° C. und längere Zeit (1—2 Stunden) digerieren kann und höhere Empfindlichkeit bei nicht so grosser Intensität erzielt.

Weit weniger energisch als Ammoniak wirkt Ammoniumcarbonat, auf dessen günstige Wirkung Eder[2]) zuerst aufmerksam machte. Derselbe setzt reiner, in neutraler oder saurer Lösung gekochter Bromsilbergelatine-Emulsion bei 40—50° C., 2—5 %, eine Lösung von Ammoniumcarbonat (1 : 10) zu, digeriert bei dieser Temperatur $^1/_2$—2 Stunden nach und lässt 48 Stunden kalt stehen.

[1]) Photogr. Centralbl. 1896, S. 231.

[2]) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss., Wien 1880, Bd. 81.

Man erhält kräftige Negative ohne Schleier und ohne weichen Charakter.

Von grossem Einflusse auf den Charakter der Emulsion ist der Umstand, ob dieselbe eine reine Bromsilberemulsion ist oder ausser Bromsilber noch Jod- oder Chlorsilber enthält. Im Handel finden sich zuerst Jodbromsilber und reine Bromsilbergelatineplatten vor. Die ersteren bilden den grösseren Antheil und die Fabrikanten verwenden gern Jodbromsilberemulsionen, weil solche Emulsionen längeres Digerieren bei höherer Temperatur als reine Bromsilberemulsionen vertragen, ohne schleierig zu werden. Ferner weil die Platten einen grösseren Spielraum in der Exposition gestatten und endlich weil dieselben bei längerer Entwicklung besser durchgezeichnete Negative liefern. Der Gehalt an Jodsilber darf aber nur ein geringer sein und es soll über 5 % nicht hinausgegangen werden, da sonst langsame Entwicklung, desgleichen Fixierung der Platten die Folge wäre und dünne Negative mit glasigen Schatten erhalten werden.

Der Zusatz von Chlorsilber zu Bromsilberemulsionen erhöht deren Neigung zum Schleiern und kann daher nur in sehr beschränktem Masse angewendet werden, wenn es sich beispielsweise darum handelt, sehr klar, aber dünn arbeitende Emulsionen detailreicher arbeiten zu machen. In der Praxis findet es keine Anwendung.

Untersuchung von Gelatine-Silbersalzemulsionen. [1]

Die Untersuchungen von Brom-, Jod- oder Chlorsilber-Gelatineemulsionen, sei es nun, dass dieselben in fester gallertartiger Form oder trocken auf den Platten befindlich sind, ist eine Aufgabe, welche des öfteren an den Photochemiker herantritt. J. M. Eder [2]) empfiehlt folgenden Vorgang hierbei:

a) Bestimmung des Silbers. Von der gelösten Gelatine-Emulsion werden etwa 10 g abgewogen, mit dem 2 bis 3 fachen Volumen Wasser verdünnt, mit überschüssiger Salpetersäure versetzt und einige Stunden am Wasserbade digeriert. Das Bromsilber wird durch diese Behandlung als kompakter Niederschlag gefällt und kann leicht auf einem Filter gesammelt, gewaschen, geglüht und gewogen werden. Zur Kontrole wird das Bromsilber mit kohlensaurem Natron-Kali geschmolzen, wodurch es in Metall übergeht und als solches gewogen werden kann. — Getrocknete Gelatine-Emulsion wird zunächst in Wasser eingeweicht, dann in der Wärme gelöst und in der erwähnten Weise behandelt.

Von mit Gelatine-Emulsion überzogenen Glasplatten lässt sich eine zur Analyse hinlängliche Menge dadurch erhalten, dass man die Schicht in kaltem Wasser anquellen lässt, mittels eines Spatels ablöst, trocknet und jetzt erst zur Analyse bringt. Das auf einer Platte befindliche Gesammtgewicht an Emulsion kann dadurch leicht bestimmt werden, dass man die überzogene Platte wiegt, mit heissem Wasser wäscht, wodurch die Gelatine-Emulsion entfernt wird, und wieder wiegt. Ein etwaiger Versuch, den Silbergehalt durch blosses Glühen u. s. w. zu bestimmen, würde zu falschen Resultaten führen, weil nicht nur die Gelatine einen wechselnden Aschengehalt aufweist, sondern auch nicht selten Kaliumnitrat oder Bromid (vom schlechten Auswaschen der Emulsion bei deren Darstellung herrührend) zugegen sind.

b) Bestimmung von Bromsilber neben Jod- und Chlorsilber. Die Emulsion enthält meistens nur Bromsilber. Jedoch finden sich Jodbromsilber-Emulsionen, welche beiläufig 10 mal mehr Bromsilber als Jodsilber enthalten, im Handel (namentlich in England) vor. Man erkennt diesen Zusatz schon an der tiefgelben Farbe der auf einer Platte ausgebreiteten Emulsion. Sehr selten wird eine chlorsilberhältige „Bromsilber-Gelatine" vorkommen. Die Bestimmung von Chlor-, Brom- und Jodsilber gelingt leicht, wenn man die mittels Salpetersäure ausgeschiedenen Silbersalze nach dem gewöhnlichen Gang der Analyse untersucht. Für eine annähernde Bestimmung genügt es, den Niederschlag zuerst mit kohlensaurem Ammoniak (wobei sich Chlorsilber löst und aus der Lösung durch Salpetersäure gefällt wird), dann mit Aetzammoniak (wobei Bromsilber in die Lösung geht) zu behandeln; etwa vorhandenes

---

[1]) Ueber Untersuchung von Kollodionemulsionen (siehe „Kollodion").

[2]) Dinglers polyt. Journ., B. 239, S. 475.

Jodsilber bleibt ungelöst am Filter. Bei genauen Analysen sind die üblichen streng quantitativen Methoden einzuhalten.

c) Bestimmung des Gelatine- und des Wassergehaltes. Durch Eindampfen und Trocknen bei 100° ergiebt sich der Wassergehalt. Aus der Trockensubstanz, von welcher Bromsilber, Bromkalium u. a. abgezogen wird, findet man den Gelatinegehalt. Eine genaue Bestimmung des Gelatinegehaltes erscheint meistens überflüssig. Lufttrockene Gelatine-Emulsion giebt bei 100° ungefähr 8 bis 15 Proz. Wasser ab.

d) Prüfung auf fremde schädliche Salze. Insbesondere muss das Augenmerk darauf gerichtet sein, ob die Emulsion bei ihrer Darstellung von überschüssigen Bromsalzen oder nebenbei entstandenen Alkalinitraten befreit wurde. Zu diesem Ende wird eine grössere Menge der Gallerte durch grossmaschigen Canevas gepresst und 50 g davon mit kaltem Wasser 12 bis 15 Stunden maceriert. Die etwa in der Emulsion enthaltenen löslichen Salze diffundieren ins Wasser und können qualitativ (nach mehrmaligem Erneuern des Wassers auch quantitativ) bestimmt werden. Häufig lässt sich auf diese Weise ermitteln, ob die Emulsion mittels Bromkalium oder Ammonium hergestellt wurde. — Ein Fall kam mir vor, wo der Gelatine-Emulsion Cyankalium einverleibt wurde, um sie schleierlos zu machen; dieser Zusatz verräth sich meistens durch den Geruch.

e) Ein Zusatz von Alkohol (ungefähr 5—10%) kommt sehr häufig vor. Man wird darauf beim Behandeln der Gelatine-Emulsion mit Schwefelsäure aufmerksam, denn es entwickelt sich in diesem Falle ein angenehmer ätherischer Geruch. Qantitativ kann der Alkohol durch die Destillationsprobe bestimmt werden. — Als Antiseptika werden Karbolsäure und Thymol beigemengt; diese Zusätze verrathen sich durch ihren Geruch, namentlich beim Digerieren mit Schwefelsäure. Salicylsäure kann nachgewiesen werden, wenn man die im warmen Wasser gelöste Gelatine-Emulsion mit dem 2 bis 4 fachen Volumen Alkohol fällt, das Filtrat eindampft, den Rückstand mit Aether auszieht, verdunstet und dann mit verdünnter Ferrichloridlösung reagiert. (Violettefärbung, welche durch Essigsäure nicht verschwindet, deutet auf Salicysäure.)

f) Ueberschüssiges Silbernitrat kommt in keiner zu Aufnahmen in der Camera bestimmten Negativ-Emulsion vor, denn es würde beim Uebergiessen mit dem Entwickler das Schwärzen der ganzen Schicht veranlassen. Wohl aber findet es sich in den zur Herstellung von Auskopierpapieren bestimmten Emulsionen. Man kann sich von der Anwesenheit des Silbernitrates durch Betupfen mit einer neutralen Kaliumchromatlösung überzeugen; bei Gegenwart von Silbernitrat entsteht ein tief rother Fleck. Quantitativ kann das Silbernitrat dadurch bestimmt werden, dass man die Emulsion in warmem Wasser löst und mit Chlornatriumlösung (unter Anwendung von Kaliumchromat als Indikator) titriert, oder die Emulsion mit Salpetersäure erhitzt, filtriert und im Filtrate das Silbernitrat gewichtsanalytisch bestimmt.

Silberjodid (Jodsilber) AgJ, MG. = 234,2. Wenn man eine Lösung von Silbernitrat mit Jodkalium versetzt, entsteht ein gelber Niederschlag von Jodsilber. Bei Ueberschuss von Silberlösung ist die Farbe des Niederschlages dunkler als im entgegengesetzten Falle und das Jodsilber ist weit lichtempfindlicher, welcher Unterschied besonders beim nassen und trockenen Kollodionverfahren zur Geltung kommt, wo man hauptsächlich mit Jodsilber arbeitet.

Jodsilber ist in 10%iger Silbernitratlösung nicht unbedeutend löslich. Beim Verdünnen solcher Lösungen mit Wasser fällt das Jodsilber heraus, indem die Verbindung desselben mit Silbernitrat „$2\ AgNO_3 \cdot AgJ$," welche bei der Lösung entstanden ist, zerfällt. Eine $3^1/_2$%ige Silbernitratlösung löst fast kein Jodsilber mehr auf.

Die Negativsilberbäder (siehe S. 95) müssen, um zu verhindern, dass dieselben aus den zu silbernden Platten Jodsilber lösen, vor der Verwendung mit Jodsilber gesättigt werden, was am einfachsten durch Zusatz von Jodkaliumlösung [3 ccm (1:100) auf 120 ccm Silberbad] ge-

schieht. Die Löslichkeit des Jodsilbers wird durch die Gegenwart von Aether, Alkohol und Salpetersäure gefördert und ist in der Wärme geringer als in der Kälte, deshalb soll man im Hochsommer das Negativsilberbad entsprechend kühlen, sonst erhält man leicht Ausscheidungen von Jodsilber auf den Platten, welche sich als „Nadelstiche" in den Negativen erkennen lassen.

Bei Belichtung von Jodsilber lässt sich keine Jodabscheidung nachweisen, obwohl angenommen werden muss, dass Silbersubjodid entstanden ist, da Substanzen, welche Jod absorbieren, die Zersetzung beschleunigen.

Jodsilber findet Verwendung bei Herstellung von Gelatinetrockenplatten und vor allem im nassen Kollodionverfahren, wo es den wirksamen Hauptbestandtheil der photographischen Schichte bildet (siehe Kollodionverfahren). Bei der Belichtung erleidet es ebenso wie Brom- und Chlorsilber an den getroffenen Stellen nicht nur eine chemische Veränderung, sondern nimmt die Eigenschaft Silber festzuhalten an, wenn solches durch Uebergiessen mit einem entsprechenden Reduktionsmittel aus dem überschüssigen Silbernitrat, welches sich auf der Platte befindet, ausgeschieden wird. (Physikalische Entwicklung).

Als lichtempfindliche Substanz im nassen Kollodionverfahren dient die Jodsilberkollodionschichte mit Silbernitratüberschuss; die Zerlegung erfolgt nach den Gleichungen:

$$12\,AgJ = 6\,Ag_2J + 6\,J.$$

$$6\,J + 6\,AgNO_3 + 3\,H_2O = 5\,AgJ + AgJO_3 + 6\,HNO_3$$

unter Natriumsulfitlösung bildet sich Silberjodür, Jodwasserstoff und Natriumsulfat

$$12\,AgJ + 3\,Na_2SO_3 + 3\,H_2O = 6\,Ag_2J + 6\,HJ + 3\,Na_2SO_4.$$

Das latente Bild auf einer nassen Kollodionplatte wird durch Jodkalium zerstört. H. W. Vogel[1]):

$$12\,Ag_2J + 2\,AgJO_3 + 12\,HNO_3 + 12\,KJ$$
$$= 26\,AgJ + 12\,KNO_3 + 6\,H_2O$$

Jodsilber wirkt als Zusatz zum Chlorsilber im Tonungsprozess schädlich, deshalb sind Negativsilberbäder zum Silbern von Positivpapieren nicht zu verwenden.

Silberfluorid (Fluorsilber) $AgFl$, MG. = 126,7, entsteht, wenn Silberoxyd in Flusssäure gelöst wird, und stellt ein krystallisiertes lichtbeständiges wasserlösliches Salz dar. Husnik empfahl Fluornatrium neben Bromkalium der Emulsion zuzusetzen, um kräftig arbeitende Platten für Strichreproduktionen zu erzielen, dabei scheint jedoch Fluorsilber keine Rolle zu spielen, da Fluornatrium sich mit Silbernitrat nicht umsetzt, wenn die Lösungen dieser Salze mit einander vermischt werden.

Die Halogenverbindungen des Silbers zeigen folgendes chemisches Verhalten:

Konzentrierter wässeriger Jodwasserstoff führt Chlorsilber in Jodsilber über.

---

[1]) Lehrbuch d. Photogr. a. a. O.

Chlorkaliumlösung verändert weder Bromsilber noch Jodsilber.

Bromkaliumlösung führt Chlorsilber allmählich in Bromsilber über.

Bromkaliumlösung zersetzt Jodsilber nicht.

Jodkaliumlösung führt sowohl Bromsilber, als Chlorsilber über (besonders beim Erwärmen). Chlorsilber und Bromsilber lösen sich in Aetzammoniak, besonders reichlich ersteres. Jodsilber ist fast unlöslich. Chlorsilber löst sich in kohlensaurer Ammoniaklösung; Bromsilber sehr wenig; Jodsilber nicht. Versetzt man ein Gemisch von Jod-, Brom- und Chlorkalium mit Silbernitrat, so bildet sich zuerst nur Jodsilber, dann Bromsilber und zum Schluss erst wird das Chlorid gefällt.

Jodsilber, Bromsilber und Chlorsilber lösen sich in Lösungen von Jodkalium, Bromkalium und Chlorkalium, namentlich beim Erwärmen; beim Erkalten oder Verdünnen scheiden sich dieselben wieder unlöslich aus. Beim Schmelzen von Halogensilber mit Alkalicarbonaten tritt Reduktion zu Silber ein. Desgleichen wird es beim Behandeln mit Zink und Salzsäure reduziert.

Silberchlorat (chlorsaures Silber) $AgClO_3$, MG. = 191,1, wird erhalten, wenn man Silberoxyd mit wässeriger Chlorsäure behandelt. Farblose in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle. Papier, mit der wässerigen Lösung bestrichen, ist lichtempfindlich und schwärzt sich ebenso schnell wie Silbernitratpapier. Beim Vermischen von Silbernitrat mit Kaliumchloratlösung entsteht kein Silberchlorat (Wöhler). Das Silberperchlorat $AgClO_4$ verhält sich dem Chlorat ähnlich.

Silbersulfit (schwefligsaures Silber) Ag_2SO_3, MG. = 295,4, wird erhalten, wenn man in eine Lösung von Silbernitrat Schwefeldioxyd einleitet. Es bildet sich ein weisser, in Wasser schwer, in Ammoniak und überschüssiger schwefliger Säure leicht löslicher weisser Niederschlag, welcher beim Erhitzen über 100° C. in Silber, Silbersulfat und Schwefeldioxyd zerfällt. Es ist lichtempfindlich.

Silbersulfat (schwefelsaures Silber) Ag_2SO_4, MG. = 311,4. Wird beim Versetzen einer Silbernitratlösung mit Schwefelsäure oder mit einem löslichen Sulfate in Form eines weissen Niederschlages erhalten, welcher in Wasser schwer, leicht in Ammoniak löslich ist. 100 Thle. Wasser lösen nach Eder[1]) bei 18° C. 0,58 Thle. Silbersulfat, die Löslichkeit wird sehr begünstigt durch die Gegenwart von Alkalisulfaten, insbesondere Ammoniumsulfat.

Es bildet sich zuweilen in Silberbädern bei Verwendung unreiner Chemikalien und giebt dann zu verschiedenen Störungen Veranlassung.

Silberphosphat (phosphorsaures Silber) Ag_3PO_4, MG. = 418,1. Wenn man eine Lösung von Silbernitrat mit einer solchen von Natriumphosphat zusammenbringt, entsteht ein gelber Niederschlag von Silberphosphat. Derselbe löst sich in Ammoniak und Ammoniumcarbonatlösung.

Silberphosphat schwärzt sich im Lichte und wurde deshalb wiederholt zur Herstellung lichtempfindlicher Papiere verwendet.

Im Silberbade bewirkt seine Anwesenheit nach Wilde Erhöhung der Empfindlichkeit der damit gesilberten Papiere und es geben solche Papiere zartere weiche Mitteltöne.

[1]) Photogr. Corresp. Bd. 13, S. 149.

Silbersulfid (Schwefelsilber) Ag_2S, MG. 247,4, wird erhalten durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Silber oder durch Fällung von Silbernitratlösung mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien. Schwarzes Pulver, unlöslich in Wasser und in Ammoniak, schwer löslich in heisser Salpetersäure, in Cyankaliumlösung, ferner in einer Lösung von Citronensäure und Salpeter (Bolton). Es existieren zahlreiche Doppelverbindungen mit anderen Sulfiden. Das Schwefelsilber ist gegen den Einfluss von Licht und Luft sehr beständig.

Von verschiedenen Seiten wurde deshalb empfohlen, Silberdrucke nach dem Fixieren durch Behandeln mit verdünnten Lösungen von Schwefelammonium oder von Schwefelkalium zu tonen. Lösungen des ersteren Körpers wurden sogar zu diesem Zwecke als Tonbad unter den Namen „Thiotone" in den Handel gebracht. Diese Art Schwefeltonung ist aber, wie die Erfahrung lehrte, nicht haltbar.

Das Sammeln und Aufarbeiten silberhaltiger Rückstände in der Photographie.

In den Arbeitsräumen der Reproduktionsanstalten, sowie in denjenigen der Photographen lohnt es sich bei nur halbwegs grösserem Betriebe die verschiedenen Rückstsände zu sammeln und zu verarbeiten. Wenn man bedenkt, dass die Menge des in diesen Rückständen enthaltenen Silbers gegenüber dem in den Bildern zurückgebliebenen Metall eine recht respektable ist (im Bromsilbergelatineverfahren und im nassen Kollodionverfahren ca. 80%, im Positivprozesse sogar über 95%) so wird es jeden vortheilhaft erscheinen die Wiedergewinnung nicht zu unterlassen, wenn er auf einfache Weise im Stande ist, diese Rückstände zu sammeln und dieselben wenigstens in eine Form zu bringen, in welcher sie jede Scheideanstalt gern übernimmt und das darin enthaltene Silber nach Abzug der Verarbeitungskosten u. s. w. in Form von Silbernitrat retourniert. Um dies zu erreichen, ist in erster Linie beim Sammeln der Rückstände rationell vorzugehen und sind dieselben nicht alle in einen Topf zu werfen, da ihr Werth ein sehr verschiedener ist und die Wiedergewinnung sich in einem Falle lohnt, im anderen aber nicht mehr rentabel sein kann. Beim Trockenplattenverfahren findet sich fast das ganze Silber, welches nicht zur Bildbildung verwendet wurde, im Fixierbade wieder, beim nassen Verfahren vertheilt sich dasselbe auf das Fixierbad welches ca. 30% aufnimmt, und auf die Waschwässer beim Entwickeln, welche 50% aufnehmen, während beim Positivprozesse über 60% in das Waschwasser übergehen und ca. 30% im Fixierbade bleiben.

Beim nassen Kollodionverfahren sind verhältnissmässig ziemlich bedeutende Mengen reinen Silbernitrates in dem als Filter für Silberbäder, Wisch- und Abtropfpapiere verwendeten ungeleimten Papiere vorhanden. Die Wiedergewinnung ist in diesem Falle sehr leicht. Man laugt diese Papiere mit heissem Wasser gut aus, fällt das ausgelaugte Silbersalz mit Salzsäure als Chlorsilber oder verbrennt diese Papiere in einem eisernen gut ziehenden Ofen und schmilzt die Asche mit gleichen Theilen Natriumkaliumcarbonat (4 : 1).

Unter dem Entwicklungstroge bringt man ein Fass an, in welches man die Waschwässer laufen lässt. Von Zeit zu Zeit wird vor Beginn

der Arbeit, nachdem sich über Nacht der Silberschlamm gesetzt hat, die überstehende klare Flüssigkeit abgelassen und, wenn sich genügend Schlamm gesammelt hat, dieser in einem Glas- oder Thongefässe gesammelt, mit Salzsäure versetzt, (um das Eisen zu lösen), ausgewaschen, getrocknet und dann mit gleichen Theilen eines Gemenges von Pottasche und Salpeter (5 : 1) geschmolzen.

Die beim Bromsilbergelatineverfahren resultierenden gebrauchten Fixierbäder, sowie jene im nassen Verfahren und die Fixierbäder im positiven Kopierprozesse werden gesammelt und es kann aus demselben das Silber auf verschiedene Art gewonnen werden.

Fällung als Schwefelsilber: Man setzt zu den gesammelten Fixierbädern vorsichtig solange Schwefelkaliumlösung, bis auf einen weiteren Zusatz kein Niederschlag mehr entsteht, giesst dann nach dem Absetzen die überstehende Flüssigkeit ab und wäscht mit Wasser durch Dekantieren nochmals aus. Ein grösserer Ueberschuss von Schwefelkalium ist zu vermeiden, da sonst Silber in Lösung gehen würde. Das Schwefelsilber wird nach Belitzky[1]) an der Luft soweit trocknen gelassen, dass es einen steifen Brei bildet, man rührt dann 30% gepulverten Salpeter hinein, trocknet vollkommen und erhitzt in einem eisernen Schmelzlöffel, wobei die Reduktion des Schwefelsilbers zu metallischem Silber unter Erglühen vor sich geht. Die Masse wird dann ausgelaugt, wobei das Silber in Pulverform zurückbleibt.

Sehr vortheilhaft ist die von Dr. Stiebel[2]) empfohlene Methode der Reduktion mittels Zinkstaubes, wonach die gesammelten Fixierbäder mit ungefähr der fünffachen Menge des darin vermutheteten Edelmetallquantums an Zinkstaub versetzt werden und der aus Zinkpulver und Silber bestehende Schlamm gesammelt wird. Magnesium und Aluminiumpulver eignen sich nach A. Lainer[3]) gleichfalls zur Fällung des Silbers aus alten Fixierbädern. Der Genannte empfiehlt, um sicher zu sein, dass alles Silber gefällt wurde, die überstehende klare Flüssigkeit mit Schwefelammonium zu prüfen (bei Gegenwart von Silber entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefelsilber).

Die Rückstände beim Positivverfahren bestehen aus den Fixierbädern und den Waschwässern. Die Aufarbeitung der ersteren wurde bereits besprochen, jene der letzteren rentiert sich nur dort, wo nicht mit fliessendem Wasser ausgewaschen wird und auch in diesem Falle ist es, da die Lösungen sehr verdünnt sind, weshalb das Absetzenlassen des aus demselben mit Salzsäure gefällten Chlorsilbers sehr viel Zeit in Anspruch nimmt und meist unvollkommen gelingt, noch fraglich, ob sich die Verarbeitung dieser Waschwässer rentiert.

Die Papierabfälle welche beim Zerschneiden des gesilberten Papieres und beim Zerschneiden der Kopien vor dem Tonen abfallen, enthalten ziemlich viel Silber. Diese Abfälle, sowie die getonten und fixierten

---

[1]) Deutsche Photogr. Ztg. 1893, S. 23.
[2]) Photogr. Corresp. 1893, S. 39 u. 547, ferner Eders Jahrb. f. 1895, S. 17.
[3]) Photogr. Corresp. 1894, S. 10.

derartigen Kopien, welche aus irgend einem Grunde unbrauchbar geworden sind, werden in einem gut gereinigten Ofen eingeäschert, die Asche wird entweder ausgeschmolzen (siehe S. 114) oder mit kochender Salpetersäure behandelt und mit Wasser nachgewaschen; aus der erhaltenen Lösung wird das Silber als Chlorsilber mit Salzsäure gefällt.

Was die Verarbeitung von unbrauchbaren Bromsilbergelatineemulsionen anbelangt, so ist dieselbe am einfachsten nach dem von Eder[1]) angegebenen Verfahren durchzuführen: 100 Thl. der Emulsion werden mit der gleichen Menge 10%iger Schwefelsäure 10—20 Minuten gekocht; dann wird die Lösung entsprechend verdünnt, worauf sich das Bromsilber körnig zu Boden setzt. Man dekantiert, wäscht aus und schmilzt das getrocknete Bromsilber mit einem geeigneten Flussmittel (Borax, Pottasche, Salpeter, Soda). Abney kocht die Emulsion mit Aetznatron, dabei erhält man unreines metallisches Silber. Hertzka siedet die Emulsion längere Zeit mit Sodalösung, wobei sich das gesammte Silber zu Boden schlägt und von der überstehenden Flüssigkeit leicht getrennt werden kann, worauf man den Niederschlag wäscht, trocknet und mit Soda niederschmilzt. Verdorbene Kollodionemulsionen fällt man mit Wasser, trocknet den Niederschlag und äschert im Tiegel ein, worauf der Rückstand mit Soda geschmolzen wird. Die Schlacke der Silberschmelze mit Soda enthält nach Gaedicke[2]) zuweilen bis 10% Bromsilber gelöst, welches man durch Uebergiessen mit Wasser und längeres Digerieren gewinnen kann.

Quecksilber.

Symb. = Hg. AG. = 199,8 (200).

Findet sich in gediegenem Zustande, häufiger jedoch mit Schwefel verbunden als Zinnober, aus welchem Erze das meiste Quecksilber gewonnen wird, indem man es entweder einem Röstprozesse unterzieht, wobei der Schwefel verbrennt, oder mit gewissen Zusätzen, welche den Schwefel binden, wie Kalk Eisenhammerschlag u. A. glüht. Das verflüchtigte Metall wird in Kammern oder rohrförmigen Kondensatoren verdichtet und (nach dem Reinigen) in eisernen Flaschen in den Handel gebracht.

Quecksilber ist silberweiss, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, bei —40° C. erstarrt es und hat bei 0° das spez. Gewicht = 13,596. Es siedet bei 366° C., verflüchtigt sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch nur in sehr geringen Mengen. Quecksilber verbindet sich direkt mit Cl, Br und J, von Salzsäure wird es nicht angegriffen, mit Schwefelsäure bildet sich unter Entwicklung von Schwefeldioxyd Quecksilbersulfat; Salpetersäure und Königswasser lösen es leicht auf. Mit den meisten Metallen bildet es Legierungen (Amalgame) und findet daher Anwendung zur Extraktion von Silber und Gold aus ihren Erzen, ausserdem wird Quecksilber zu chemischen und physikalischen Zwecken, Goldamalgam zur Feuervergoldung, Zinnamalgam zum Belegen der Glasspiegel u. s. w. gebraucht. Alle löslichen Quecksilbersalze sind giftig.

[1]) Handb. d. Photogr., III. Bd., S. 331.
[2]) Photogr. Wochenbl. 1895, S. 7.

Das Quecksilber bildet analog dem Kupfer zwei Reihen Verbindungen, Mercuro- und Mercurisalze. Es lässt sich in diesen Verbindungen durch folgende Reaktionen nachweisen:

Schwefelwasserstoff giebt einen schwarzen, in Salpetersäure schwer löslichen Niederschlag von Schwefelquecksilber, der abfiltriert, getrocknet und im Glasrohre mit Eisenfeilspänen erhitzt Quecksilberdämpfe abgiebt, welche sich an den kälteren Theilen des Rohres als metallischer Spiegel niederschlagen. Die Lösung eines Quecksilbersalzes ertheilt einem blanken Kupferstreifen eine graue Farbe (fein vertheiltes Quecksilber) — beim Reiben wird derselbe glänzend weiss. Mercuriverbindungen geben mit Kalilauge einen gelben, Mercurosalze einen schwarzen Niederschlag, die letzteren werden durch Salzsäure aus ihren Lösungen gefällt, die ersteren geben mit Kaliumjodid einen rothen, im Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen Niederschlag.

Das Quecksilber ist bezüglich seines photochemischen Verhaltens in mancher Beziehung dem Silber ähnlich. Es kann in einigen photographischen Prozessen das Silber vertreten. Quecksilber wurde in der Daguerrotypie zur Hervorrufung des unsichtbaren Lichtbildes auf der mit einer äusserst dünnen Brom- resp. Jodsilberschichte versehenen Silberplatte verwendet, indem man die in der Camera belichteten Platten Quecksilberdämpfen aussetzte, welche sich an den vom Lichte getroffenen Stellen kondensierten. Das Halogensilber wurde dann mit einem Fixiermittel entfernt und das Bild vergoldet.

Das unsichtbare Silberbild im nassen Kollodionverfahren vermag nach Carey Lea ebensogut durch Quecksilber, wie durch Silber, welches durch den Entwickler reduziert wird, sichtbar gemacht zu werden, wenn man die belichtete Jodsilberplatte mit Mercurosalzlösung bedeckt und dann wie gewöhnlich entwickelt.

Eine wichtige Rolle spielt das Quecksilber als physikalisches Hilfsmittel bei der Lippmannschen Methode der Photographie in natürlichen Farben, (s. auch S. 107), bei welcher man sich der spiegelnden Oberfläche des mit der Schichte der Platten in optischen Kontukt befindlichen Quecksilbers bedient, um „stehende Lichtwellen“ in der empfindlichen Schichte zu erzeugen, welche die Bildung von Silberlamellen, deren Entfernung voneinander der halben Wellenlänge desjenigen Lichtstrahles entspricht, der sie hervorgebracht, bei der Entwicklung zur Folge haben. Eine derartige fixierte und gewaschene Platte giebt nach dem Trocknen das Farbenbild, welches auf sie eingewirkt hat, farbig wieder.

Mercuro- (Quecksilberoxydul-) Verbindungen.

Die Mercurosalze sind alle mehr oder weniger lichtempfindlich; unter der Einwirkung des Lichtes bilden sie im Allgemeinen basische und Subsalze. Mit Ausnahme des Nitrates sind sie alle in Wasser unlöslich oder nur wenig löslich. Man kann sie deshalb leicht durch Wechselzersetzung zwischen dem Mercuronitrate und einem entsprechenden wasserlöslichen Salze der Säure, deren Mercurosalz man wünscht, herstellen. Am lichtempfindlichsten sind die organischen Mercurosalze (siehe diese).

Mercurooxyd (Quecksilberoxydul) Hg_2O, MG. = 416, wird als schwarzbraunes Pulver erhalten, wenn man eine alkoholische Lösung von

Mercuronitrat mit alkoholischer Kalilauge fällt. Es zerfällt dem Lichte ausgesetzt oder auf 100° C. erwärmt in Quecksilber und Quecksilberoxyd. Im rothen Lichte wird es unter Sauerstoffaufnahme roth, im violetten wird diese Färbung wieder zerstört. (Davy.) Dieser Prozess geht auch im Vakuum vor sich und ist deshalb wahrscheinlich auf eine Umsetzung in Quecksilberoxyd und Quecksilber zurückzuführen (Becquerel).

Mercuronitrat (salpetersaures Quecksilberoxydul) $Hg(NO_3) + H_2O$, MG. = 280, bildet sich beim Auflösen von Quecksilber in kalter verdünnter Salpetersäure, wenn Quecksilber im Ueberschuss vorhanden ist. Farblose monokline Krystalle, welche sich in etwas salpetersäurehältigem Wasser ohne Zersetzung lösen, während reines Wasser es unter Abscheidung eines gelben basischen Salzes $Hg_2\,OH\,NO_3$ löst. Die Lösung des Salzes oxydiert allmählich beim Stehen an der Luft, die Gegenwart von metallischem Quecksilber hindert diese Zersetzung, indem das entstandene Mercurinitrat mit demselben wieder Mercuronitrat bildet. Mercuronitrat giebt mit verschiedenen Nitraten (Blei-, Barium-, Strontiumnitrat) krystallisierte Doppelsalze, von denen das Mercuro-Strontiumnitrat, welches beim Vermischen konzentrierter Lösungen von $Hg\,NO_3$ und $Sr(NO_3)_2$ als weisses Krystallpulver entsteht, sich durch ziemliche Lichtempfindlichkeit auszeichnet. Es färbt sich im Lichte gelb.

Durch Zusatz von Stickstoffwasserstoffsäure zu einer Mercuronitratlösung erhält man in Wasser unlösliche nadelförmige Krystalle ($Hg\,N_3$), welche sich am Lichte gelb färben und aus Stickstoff und Quecksilber bestehen.

In wässeriger Lösung dem Lichte ausgesetzt erfährt das Mercuronitrat keine Veränderung, wohl aber in fester Form in Verbindung mit einer organischen Substanz z. B. Papier.

Namias[1]) stellt ein lichtempfindliches Papier aus mit Arow-root-Lösung (1 %ig) präpariertem Rohpapier her, welches er auf 10 %iger mit Salpetersäure angesäuerter Mercuronitratlösung schwimmen lässt. Man belichtet unter einem Negativ und entwickelt mit einer Lösung von Ferrosulfat (30), Weinsäure (30) in Wasser (1000 g). Als Fixierbad dient eine Lösung von Ammoniumchlorid (1 : 10). Die Kopien lassen sich im Platintonbade tonen.

Mercurocarbonat (kohlensaures Quecksilberoxydul) Hg_2CO_3, MG. = 460. Zur Darstellung dieses Salzes wird eine Lösung von Mercuronitrat in eine solche von Alkalidicarbonat geträufelt und der Niederschlag mit kohlensäurehältigem Wasser ausgewaschen.

Hellgelbes Pulver, ist lichtempfindlich und zerfällt beim Erwärmen auf 130° C. leicht in Quecksilberoxyd, Quecksilber und Kohlendioxyd.

Mercurochlorid (Quecksilberchlorür, Calomel) HgCl, MG. = 235,4 wird dargestellt, indem man 4 Thle. Mercurichlorid mit 3 Thl. Quecksilber zusammenreibt und das Gemenge sublimiert. Man erhält es in Form weisser, strahlig krystallinischer Massen, welche gepulvert und mit Wasser gewaschen werden, um sie vom anhängenden Mercurichlorid zu befreien. Es entsteht ferner, wenn man zur Lösung eines Mercurosalzes Salzsäure fügt. Mercurochlorid ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Im Lichte wird es geschwärzt, indem

[1]) Photogr. Corresp. 1895, S. 341.

sich Quecksilber ausscheidet. Von ätzenden Alkalien und Erdalkalien in wässeriger Lösung wird es unter Bildung von Mercurooxyd geschwärzt.

Ammoniak schwärzt es, indem Mercurochloramid (Mercuroammoniumchlorid) entsteht:

$$2\,HgCl + 2\,NH_3 = NH_2\,Hg_2\,Cl + NH_4\,Cl.$$

Diese Reaktion spielt bei der Verstärkung mit Quecksilbersublimat (Schwärzen des Bildes mit Ammoniak), ferner bei den sogenannten Rauchbildern (mit Sublimatlösung gebleichte Kopien auf Salzpapier, welche beim Anrauchen mit Tabakrauch in Folge von dessen Gehalt an Ammoniak sichtbar werden) eine Rolle.

Natriumsulfit führt das Mercurochlorid in metallisch fein vertheiltes und deshalb graues Quecksilber über:

$$2\,HgCl + Na_2\,SO_3 + H_2\,O = 2\,Hg + Na_2\,SO_4 + 2\,HCl$$

Kaliumsilbercyanid setzt sich mit Mercurochlorid nach der Gleichung um:

$$2\,HgCl + 2\,AgK\,(CN)_2 = Ag_2 + 2\,Hg(CN)_2 + 2\,KCl.$$

Auch diese Reaktionen werden beim Verstärkungsprozesse mit Quecksilbersalzen zum Schwärzen des gebleichen Silberbildes verwendet (siehe S. 121); ebenso kann eine Fixiernatron-Chlorgoldlösung zu diesem Zwecke dienen[1]).

Mercurobromid (Quecksilberbromür) HgBr, MG. = 279,8, gleicht dem Mercurochlorid; es wird aus Mercurosalzlösungen durch Bromkalium gefällt und ist ein weisses in Wasser und verdünnten Säuren fast unlösliches Pulver.

Mercurojodid (Quecksilberjodür) HgJ, MG. = 326,5, erhält man durch Fällen einer Mercuronitratlösung mit Jodkalium als grünliches in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver, welches sich im Lichte rasch schwärzt, indem nach der Gleichung: $6\,HgJ = Hg_4\,J_6 + 2\,Hg$ Quecksilber und Quecksilberjodürjodid entstehen. (Eder[2]). Auf dieser Reaktion beruht das Entstehen eines Bildes auf mit Mercurojodid präpariertem Gelatinepapier unter einem Negative im Sonnenlichte. Durch Eintauchen von mit Jodkollodion überzogenen Platten in ein Mercuronitratbad werden dieselben lichtempfindlich, das latente Bild lässt sich mit Pyrogallol und Silbernitratlösung entwickeln (Schnauss[3]).

Mercurosulfat (schwefelsaures Quecksilberoxydul) Hg_2SO_4, MG. = 496. Wenn Mercuronitrat mit Natriumsulfat zusammengerieben und die Masse mit kaltem Wasser ausgelaugt wird, erhält man das Sulfat als weissen in Wasser schwer (1 : 500) löslichen Niederschlag, welcher leicht von verdünnter Salpetersäure und von Schwefelsäure von bestimmter Konzentration gelöst wird.

Mercurosulfid (Quecksilbersulfür) $Hg_2\,S$, MG. = 432, wird erhalten, wenn man Mercuronitratlösung mit Kaliumsulfhydrat versetzt, während beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Mercuronitratlösung Mercurisulfid HgS gebildet wird. Mercurosulfid ist ein schwarzes Pulver, das beim Erwärmen in Mercurisulfid und Hg zerfällt.

---

1) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1891, S. 566.
2) Ber. d. kais. Akad. d. Wiss. Wien. 1880 [2], S. 636.
3) Photogr. Arch. 1875, S. 13.

Mercuri- (Quecksilberoxyd-) Verbindungen.

Mercurioxyd (Quecksilberoxyd) HgO, MG. = 216, erhält man durch vorsichtiges Erhitzen des Nitrates oder längeres Erhitzen des metallischen Quecksilbers auf etwas über 300° C. als krystallinisches rothes Pulver; durch Fällung von Quecksilberchlorid mit heisser Natronlauge wird es als gelbes Pulver erhalten. Es ist in Wasser sehr wenig löslich, zerfällt beim Erhitzen unter Dunkelfärbung in Quecksilber und Sauerstoff, und zersetzt sich am Lichte unter Sauerstoffabscheidung. Mit Ammoniak vereinigt es sich direkt unter Bildung der explosiven Verbindung: $2\,HgO \cdot NH_3$.

Mercurinitrat (salpetersaures Quecksilberoxyd) $Hg(NO_3)_2$, MG. = 324, wird durch Auflösen von Quecksilber in heisser überschüssiger Salpetersäure erhalten. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein basisches Salz $Hg(NO_3)_2 \cdot 2\,HgO + H_2O$ aus, welches beim Kochen mit Wasser reines Quecksilberoxyd liefert.

Verdünnte Lösungen von Mercurinitrat lösen das Silberbild eines Kollodionnegatives auf, ohne das Jodsilber anzugreifen. Die konzentrierte Lösung löst Brom- und Jodsilber. Mercurinitrat auf Papier schwärzt sich im Lichte (Hunt) und färbt die menschliche Haut blutroth.

Mercuricarbonate $4\,HgO \cdot CO_2$ und $3\,HgO \cdot CO_2$. Erstere Verbindung wird durch Eintropfen von Mercurinitratlösung in eine Lösung von Alkalicarbonat, letzteres durch Eintropfen von einer Mercurisalzlösung in eine Lösung von Alkalidicarbonat erhalten. Das erstere Salz ist mehr ockerfarbig, das letztere dunkelbraun gefärbt. Beide Salze werden von Aetzalkalien unter Abscheidung von Quecksilberoxyd angegriffen.

Mercurichlorid (Quecksilberchlorid, Sublimat, Aetzsublimat) $HgCl_2$, MG. = 270,8 bildet sich, wenn man Quecksilber in Königswasser, oder Quecksilberoxyd in Salzsäure löst, ferner wenn man ein Gemenge von Kochsalz und Mercurisulfat der Sublimation unterwirft, und wenn Quecksilber im Chlorstrom erhitzt wird. Im Grossen stellt man es durch Erhitzen eines Gemenges von Mercurisulfat mit Kochsalz dar. Das Mercurichlorid sublimiert dabei und die so erhaltenen prismatischen Krystalle vereinigen sich beim Erwärmen zu einer durchscheinenden krystallinischen Masse. Das Mercurichlorid löst sich in Wasser (1 Thl. benöthigt bei 0° 17,4 Thl., bei 20° 13,5, bei 100° 1,85 Thl. Wasser zur Lösung) leichter in Alkohol (1 : 3) und Aether (1 : 4). Die Löslichkeit in Wasser wird durch die Gegenwart von Chlorammonium erhöht. Die wässrige Lösung zeigt schwachsaure Reaktion und es lässt sich derselben durch Schütteln mit Aether das Mercurichlorid zum Theil entziehen. Mercurichlorid schmilzt bei 265° und siedet bei 293°. Das trockene Pulver ist lichtbeständig; die Lösung zersetzt sich im Lichte in Mercurochlorid, Chlorwasserstoff und Sauerstoff:

$$2\,HgCl_2 + H_2O = 2\,HgCl + 2\,HCl + O.$$

Diese Zersetzung wird durch die Gegenwart von Chlorammonium, Salzsäure und Terpentinöl verzögert. Alkoholische Lösungen zersetzen sich rascher; überhaupt beschleunigt die Gegenwart von vielen organischen Substanzen, wie Oxalsäure, Citronensäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure,

Aepfelsäure, Rohrzucker, Tannin[1]) die Zersetzung der Lösungen im Lichte.

Gemische von Mercurichlorid und Oxalsäure oder besser Ammoniumoxalat (Eder a. a. O.) werden zu photometrischen Zwecken verwendet.

Ammoniak fällt aus der Lösung von Mercurichlorid weisses unlösliches Mercurichloramid (Mercuriammoniumchlorid, weisses Präcipitat) NH_2HgCl.

Das Mercurichlorid findet mehrfach Verwendung zu photographischen Zwecken. Mit fein vertheiltem Silber setzt es sich in der Weise um, dass nach der Gleichung

$$Ag + HgCl_2 = HgCl + AgCl$$

Mercurochlorid und Silberchlorid entstehen, oder nach Chapman Jones ein Doppelchlorid $HgAgCl_2$ gebildet wird. Man benutzt diese Reaktion zum Verstärken von Silbernegativen sowie zur Herstellung von sogenannten Rauchbildern (siehe S. 119).

Zum ersteren Zwecke existieren zahlreiche Vorschriften. Zur Verstärkung von Bromsilbergelatinenegativen wird die fixierte Platte zuerst in Wasser gut gewaschen, dann in eine Lösung von 2 Theilen Quecksilberchlorid und 2 Theilen Bromkalium in 100 Theilen Wasser gelegt, bis die gewünschte Kraft erzielt ist; das Maximum ist erreicht, sobald das Bild ganz weiss geworden ist; man wäscht dann ab und behandelt mit einer Lösung von 10 Theilen neutralem schwefligsauren Natron in 100 Theilen Wasser, wodurch die Farbe grauschwarz wird. Diese Methode ist sehr zu empfehlen, weil die so verstärkten Platten beständig im Lichte sind und gut kopieren.

Intensiver wird die Verstärkung, wenn man die mittels des Quecksilberbades gebleichte Platte sehr gut wäscht und dann mit verdünntem Ammoniak (1:20) schwärzt. Diese Art der Verstärkung ist jedoch nicht so beständig und neigt leichter zur Fleckenbildung als die vorige.

J. Vansant[2]) empfiehlt, um ein Auflösen des Chlorsilbers in Ammoniak bei Verwendung dieses Reagenz zum Schwärzen des verstärkten Bildes zu vermeiden, das gebleichte Bild mit folgendem Gallussäure-Entwickler hervorzurufen respektive zu reduzieren: Wasser 19,20 Theile, Gallussäure $^1/_8$ Theil, Aetzkali 2 Theile. Das gut gewaschene, völlig vom Fixiernatron befreite Negativ wird so lange in der frisch angesetzten Lösung unter Bewegen gebadet, bis völlige Schwärzung erreicht ist.

Für das nasse Kollodionverfahren wird die Quecksilberchloridverstärkung mittels einer 2 %igen mit etwas Salzsäure angesäuerten Mercurichloridlösung und nachherige Umwandlung des lichten Mercurochloridbildes in das dunklere Mercurojodid mittels Jodkaliumlösung, sowie die Verstärkung mit Mercurichlorid und Bromkalium (20 g $HgCl_2$, 20 g KBr und 1000 ccm Wasser, in dieser Lösung werden die Negative gebleicht) und nachherige Schwärzung mit Cyansilbercyankalium (Cyankalium 10 g, Silbernitrat 10 g und Wasser 1000 ccm) häufig angewendet. (Umsetzungsgleichung siehe S. 119).

Für Negative in Strichmanier findet der Sublimat-Jodkalium-Verstärker Verwendung. Man löst 1 Thl. Quecksilberchlorid in 30 Thl. Wasser (eventuell unter Erwärmen) filtriert und fügt von einer Lösung von 3 Thl. Jodkalium in wenig Wasser so lange hinzu, bis der anfangs entstandene rothe Niederschlag von Jodquecksilber sich wieder auflöst. Hierzu ist fast die ganze angegebene Menge des Jodkaliums erforderlich. Hierauf wird filtriert. Diesen konzentrierten Verstärker verdünnt man für geringe Verstärkung mit der 10 fachen Menge Wasser und übergiesst damit das Negativ. Für bedeutende Verstärkung verdünnt man bloss mit der 3 fachen Menge Wasser oder weniger. Mit dieser Verstärkung allein werden die Negative häufig genug kräftig. Will man noch mehr Kraft erzielen, so übergiesst man die mit Quecksilber verstärkte

[1]) Siehe J. M. Eder, Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. 1880. [2.] S. 636.

[2]) Photogr. Corresp. 1895 aus Photogr. New. 1895, S. 68.

und gewaschene Platte mit verdünntem Ammoniak (1 : 6); um besondere Kraft zu erzielen, schwärzt man mit Schwefelammonium (1 : 5). Die mit Schwefelammonium geschwärzten Negative werden mit verdünnter Salzsäure (1 proz.) behandelt zur Zerstörung des etwa auftretenden (von Spuren Schwefeleisen herrührenden) Grünschleiers.

Das Mercurichlorid dient ferner zum Bleichen der Bromsilbergelatineferrotypbilder.

Das gut gewaschene Negativ wird mit einer Lösung von 10 Thl. Sublimat, 250 Thl. Wasser und 2—3 Thl. Salzsäure behandelt. Nach Hertzka erhält man wärmere Töne, wenn man die Platte nach dem Bleichen wäscht, darnach in einem Bade von schwachem Ammoniak (1000 Thl. Wasser, 2—3 Tropfen Ammoniak) braun werden lässt und abermals bleicht.[1])

Im Platindruck giebt das Mercurichlorid, wenn es dem Entwickler oder der Sensibilisierungsflüssigkeit zugesetzt wird, den Bildern einen sepiabraunen Ton (siehe Platin).

Ein Gemenge von Mercurichlorid (1 Thl.) und Kaliumdichromat (2 Thle.) giebt, in der 10 fachen Menge Wasser gelöst auf mit Stärke präpariertes Papier aufgetragen, eine lichtempfindliche Schichte, welche unter einem Negativ kopiert ein Bild liefert, das sich mit einem Gallussäure-Pyrogallolentwickler hervorrufen lässt. Harris Lake.[2])

Entwickler: 1 Thl. Pyrogallol, 8 Thl. Gallussäure, 10 Thl. Eisenvitriol, 80 Thl. Fixiernatron in 1000 Thl. Wasser gelöst.

Nach M. Villons Verfahren der merkurographischen Aetzmethoden wird eine Quecksilbertinte aus Sublimatlösung dargestellt, oder es werden Zeichenstifte aus Sublimat, Mercuronitrat oder Gummischleim gepresst, mit welchen auf Zinkplatten gezeichnet wird. Eine solche Platte mit Salpetersäure ($3\,^1/_2\,^0/_0$ig) geätzt, giebt eine Tiefdruckplatte mit eben so starker Salzsäure eine Hochdruckplatte. Näheres siehe Eder's Jahrbuch f. Photographie f. 1896, S. 566 und Photogr. Chron. 1895, S. 295.

Mercuribromid (Quecksilberbromid, Bromquecksilber) $HgBr_2$, MG. = 259,6, entsteht, wenn metallisches Quecksilber mit Brom zusammengebracht wird. Glänzende durchsichtige Blättchen oder Nadeln, welche sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen. Mercuribromid findet Verwendung zum Verstärken von Silbernegativen, zu welchem Zwecke man es in Form von Gemischen von Mercurichlorid- und Kaliumbromidlösung benutzt (s. S. 121).

Mercurijodid (Quecksilberjodid, Jodquecksilber) HgJ_2, MG. = 453. Wenn man zu einer Mercurichloridlösung eine Lösung von Kaliumjodid fügt, entsteht ein zinnoberrother Niederschlag von Mercurijodid (Jodzinnober, Scarlett). Mercurijodid ist in Wasser und Aether wenig löslich, etwas mehr in Alkohol und sehr leicht in überschüssiger Jodkalium- oder Quecksilberchloridlösung. Eine Lösung von Mercurijodid in Kaliumjodidlösung (Nessler's Reagenz) dient zum Nachweise von Spuren von Ammoniak (Braunfärbung). (s. S. 8). Es ist lichtempfindlich und verändert im Lichte seine Farbe, weshalb seine Verwendung als Farbstoff nicht zu empfehlen ist. Fixiernatronlösung löst Mercurijodid unter

[1]) Atelier des Photogr. 1894, S. 107.
[2]) Photogr. Arch. 1887, S. 215.

Bildung eines Doppelsalzes, welchem nach Eder[1]) die Formel $HgJ_2(Na_2S_2O_3)_2$ zukommt. Diese Lösung wurde von Edwards als Verstärker für Bromsilbergelatinenegative empfohlen; sie eignet sich auch für Kollodionnegative, jedoch ist die Verstärkung nicht ganz beständig.

Ueber Jodquecksilberverstärker für Strichreproduktion siehe S. 121.

Mercurisulfid HgS, MG. = 232, wird als schwarzer Niederschlag aus der Lösung eines Mercurisalzes mit Schwefelwasserstoff erhalten. Beim Sublimieren wird das schwarze Sulfid roth und krystallinisch (Zinnober). Der Zinnober wird im Grossen durch Zusammenreiben von Schwefel mit Quecksilber und Sublimieren des Gemenges dargestellt und dient als Maler- und Druckfarbe.

Metalle der Cergruppe.

Hierher gehören die Elemente: Scandium, Yttrium, Lanthan, Cer, Didym (Praseodym und Neodym), Samarium, Terbium, Erbium und Ytterbium. Dieselben finden sich in einigen seltenen Mineralien: Gadolinit, Cerit und Ortit (Silikate), Euxenit, Samarskyt, Yterspath, sowie im Monazitsande, welcher letztere das Hauptmaterial zur Herstellung von Thoriumsalzen und Cerpräparaten für die Glühstrumpffabrikation liefert.

Alle diese seltenen Elemente bilden basische Sesquioxyde M_2O_3, ferner geben sie meist schwerlösliche Oxalate, Sulfate und Doppelsulfate, von denen die Kaliumdoppelsalze nach der Formel $M_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4$ zusammengesetzt sind.

Das wichtigste Element dieser Gruppe ist das

Cer.

Symb. = Ce. AG. = 139,9 (140).

Dasselbe findet sich im Cerit (60%), im Monazitsande und einigen anderen Mineralien.

Es bildet zwei Reihen Salze: Die Cerosalze, welche dem Sesquioxyde Ce_2O_3 entsprechen, und die Cerisalze, dem Dioxyde CeO_2 entsprechend. Die ersteren sind farblos, die letzteren orangegelb bis braun gefärbt und geben auf Zusatz von unterchlorigsauren Salzen zur Lösung rothes Cerihydroxyd $Ce(OH)_4$.

Das Cer wird in Form des Nitrates zur Herstellung der Glühkörper für das Auer'sche Gasglühlicht verwendet. Diese Glühkörper bestehen aus einem strumpfartigen Baumwollengewebe, welches mit einer Lösung der Nitrate des Thoriums und Cers getränkt und nach dem Trocknen eingeäschert wurde. Das Verhältniss des Thoriums zum Cer in der Asche, welche den Glühkörper bildet, beträgt gewöhnlich 99,5 : 0,5. Reine Thorerde leuchtet nicht, wenn ein damit präparierter Glühkörper über die Flamme eines Bunsenbrenners gebracht wird, doch genügt ein kleiner Zusatz von Cer, um ein prachtvolles weisses Licht, wie es den

---

[1]) Vergl. Eder, Sitzungsb. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. 1882.

Auer'schen Glühkörpern eigen ist, hervorzurufen. Die Helligkeit eines solchen Brenners ist = 50 Kerzen, kann aber durch Anwendung von Benzingas, grösseren Druck und genügende Luftzufuhr auf 600 Kerzen gesteigert werden (Marcus-Lampe[1]) für Projektionszwecke etc.). Das Licht ist sehr aktinisch und für photographische Zwecke geeignet.

Während die Cerosalze sehr beständig sind, erleiden die Cerisalze schon durch schwache Reduktionsmittel eine Zersetzung. Auch vom Lichte werden die Cerisalze leicht in Cerosalze umgewandelt; wenn man daher ein gelatiniertes Papier mit einer Cerisalzlösung (Sulfat oder Nitrat) präpariert, trocknen lässt und unter einem Diapositive belichtet, erhält man ein weisses (negatives) Lichtbild, welches mit Anilinsalzen, Naphtylamin, Amidobenzoesäure, Sulfanilsäure, Orthotoluidin braunroth resp. grün gefärbte positive Bilder giebt, da das unzersetzte Cerisalz mit diesen organischen Stoffen unlösliche gefärbte Verbindungen eingeht. (Gebr. Lumière in Lyon.[2])

Gruppe des Aluminiums.

Aluminium.

Symb. = Al. AG. = 27,04 (27).

Aluminium ist ein Hauptbestandtheil der krystallinischen Silikate, des Schiefers, des Thons, Mergels etc. Das Aluminium wurde bis vor verhältnissmässig kurzer Zeit aus dem Kryolith ($Al_2 Fl_6 + 6 Na Fl$) durch Behandeln desselben mit metallischem Natrium hergestellt. Der Preis des Metalles war daher ein hoher, während er heute in Folge Anwendung der elektrolytischen Methode auf ca. 5 Mk. pro Kilogramm gedrückt worden ist. Nach dem von Héroult herrührenden Verfahren wird Aluminiumoxyd mittels des elektrischen Stromes geschmolzen und reduziert.

Reines Aluminium ist silberweiss, glänzend, geschmeidig, hat das spez. Gew. 2,58 und lässt sich leicht zu Blech auswalzen resp. zu Draht ausziehen. Es schmilzt bei Rothgluth, ist sehr luftbeständig; von verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure wird es nur wenig angegriffen, von Salzsäure leicht unter Wasserstoffentwicklung gelöst. Desgleichen wird es von Kali- oder Natronlauge angegriffen, wobei sogenannte „Aluminate" entstehen: $Al + 3 KOH = Al(OK)_3 + 3 H$. Selbst Seifenlösungen greifen Aluminium an.

Das käufliche Aluminium ist zuweilen stickstoff- und kohlehältig; solches Aluminium ist brüchig und hat eine geringe Zähigkeit. Das mittels Elektrolyse aus Chlordoppelsalzen hergestellte Metall enthält meist Natrium (zuweilen über 4 %). Moissan.[3])

---

[1]) Photogr. Corresp. 1896, S. 214.
[2]) Revue de Photogr. Mai 1893.
[3]) Eder's Jahrbuch f. Photogr. f. 1897, S. 483.

Das Aluminium wird wegen seines geringen spezifischen Gewichtes zur Herstellung von Apparatbestandtheilen, Objektivfassungen etc. verwendet. Auch wird es zu dünnen Blättchen geschlagen (Blattaluminium), welche zu ähnlichen Zwecken wie Blattsilber dienen.

Der bei der Herstellung von Blattaluminium sich ergebende Abfall wird zur Erzeugung von „Aluminiumpulver“ benutzt, welches als Ersatz des Magnesiumpulvers (siehe S. 68) zur Herstellung von Blitzlichtmischungen dient. Glasenapp[1]) verwendet zu diesem Zwecke Mischungen von Kaliumchlorat (16 Thl.), Aluminium (5,5 Thl.) und Schwefelantimon (3,4 Thl.). Bei der Mischung dieser Körper erscheint Vorsicht geboten. Das reine Aluminiumpulver eignet sich wegen seines Fettgehaltes nicht, ähnlich wie Magnesiumpulver zur Herstellung von Blitzlicht (Pustelicht) durch Einblasen in eine Flamme verwendet zu werden. Durch geeignete Behandlung mit Benzin, Trocknen und Verreiben des extrahierten Handelsproduktes, erhält man ein Aluminiumpulver, welches zum genannten Zwecke ganz gut zu brauchen ist.

Aluminium in Form dünner Platten findet heute bereits eine ziemlich ausgebreitete Verwendung in den Drucktechniken. Es dient an Stelle von Zink im Zinkflachdrucke und ist geeignet die kostspieligen und gebrechlichen Spiegelglasplatten im Lichtdrucke vollkommen zu ersetzen (A. Albert[2]), wobei es den Vortheil hat, dass man den Kopiergrad jederzeit kontrollieren kann und kein Plattenbruch zu besorgen ist. Nur muss das zu diesem Zwecke verwendete Aluminium rein sein und ist ein Gehalt an Stickstoff und Kohlenstoff (siehe oben), wie ihn das käufliche Aluminінm zuweilen aufweist, zu vermeiden.

Da das Aluminium die Eigenschaft besitzt aus alkalischen Lösungen Silber und Gold zu fällen, wurde es zur Wiedergewinnung dieser Metalle empfohlen. Clemons[3]) verwendet Aluminiumplatten zur Fällung des Goldes aus alten Tonfixierbädern. Der erhaltene Niederschlag wird mit Salpetersäure behandelt, um Silber und Blei zu lösen, dann in Königswasser gelöst und auf Goldchlorid verarbeitet.

Zur Schwärzung von Aluminiumgegenständen empfiehlt d'Osseville[4]) das gut gereinigte Metall mit Eiweiss zu überziehen und zu erhitzen. Nach Entfernung der Kohleschicht hinterbleibt eine schwarze gegen Säuren ziemlich widerstandsfähige Oberfläche.

Zum Hochätzen von Aluminium kann eine Lösung von Kupferchlorid oder (nach Klimsch[5]) eine alkoholische Ferrichloridlösung, welche etwas Oxalsäure enthält (100 Thle. Ferrichlorid, 200 Thl. Alkohol, 96 %ig, 1 Thl. Oxalsäure) verwendet werden.

Aluminiumoxyd (Thonerde, Alaunerde) Al_2O_3, MG. = 102, kommt in der Natur als Korund, ferner als Rubin und Saphir vor. Der Korund liefert gepulvert, eventuell geschlemmt und in verschiedene Korngrössen sortiert, den Schmirgel welcher als Schleifmittel für Glas sowie

---

[1]) Photogr. Mitthl. 1892, S. 111.
[2]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1897, S. 13.
[3]) Brit. Journ. of Photogr. 1892.
[4]) Lüder's techn. Ztgcorresp. Febr. 1897.
[5]) Photogr. Mitthlg., Bd. 34, S. 125.

als Schleif- und Poliermittel für Kupfer- und Zinkplatten, wie sie in den photomechanischen Druckverfahren benutzt werden, vielfach angewendet wird.

Aus den Lösungen von Aluminiumsalzen fällt Ammoniak und Natriumcarbonat Aluminiumhydroxyd (Thonerdehydrat) $Al(OH)_3$ oder $Al_2(OH)_6$, MG. = 78 resp. 156, als weissen flockigen Niederschlag. Wird diese Fällung bei Gegenwart von gewissen Farbstoffen vorgenommen, so erhält man gefärbte Niederschläge (Farblacke), welche zur Herstellung von Farben für Mal- und Druckzwecke dienen.

Frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd löst sich leicht in Säuren und in Kali- und Natronlauge, im ersteren Falle entstehen Salze von der Formel $Al_2\overset{II}{R}_3$ im letzteren Aluminate (siehe S. 124), die Aluminate werden durch CO_2 unter Abscheidung von Aluminiumhydroxyd zerlegt.

$$2\,Al(NaO)_3 + 3\,CO_2 + 3\,H_2O = 3\,Na_2CO_3 + 2\,Al(OH)_3$$

Auch durch Schmelzen von Bauxit (Mineral aus dem Hydroxyd $Al_2O(OH)_4$ und Eisenoxyd bestehend) mit Soda wird Natriumaluminat erhalten (Darstellung von Aluminiumsulfat und Alaun aus Bauxit).

Aluminiumchlorid (Chloraluminium, Aluminiumsesquichlorid) $AlCl_3$ oder Al_2Cl_6, MG. = 133,2 resp. 266,4, wird durch Einwirkung von Chlor auf Aluminium dargestellt oder durch Erhitzen von Aluminiumoxyd mit Kohle im Chlorstrome. Es bildet weisse hexagonale Blättchen, ist sehr hygroskopisch, absorbiert Wasser aus der Luft und zerfliesst. Aus konzentrierten salzsauren Lösungen krystallisiert es mit Wasser. Mit vielen Metallchloriden giebt es beständige Doppelsalze z. B. $AlCl_3\,NaCl$.

Chloraluminium dient als Zusatz zu Platintonbädern für Silberdrucke (Valenta)[1]) sowie auch zu Tonbädern für Aristopapierbilder. Nach R. Clemons[2]) soll es in letzterem Falle das Entstehen brauner Töne mit reinen Weissen insbesondere bei Kopien auf Salzpapier begünstigen.

Aluminiumbromid (Bromaluminium) $AlBr_3$ oder Al_2Br_6, MG. = 266,4 resp. 532,8, farblose Blättchen.

Aluminiumjodid (Jodaluminium) AlJ_3 oder Al_2J_6, MG. = 406,5 resp. 813 wird durch Behandeln von Aluminiumblech mit Jodlösung (in Schwefelkohlenstoff) dargestellt. Farb- und geruchlose Krystalle, welche an der Luft rauchen und sich in Wasser, Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff leicht lösen.

Aluminiumjodid wurde als Jodierungspräparat für Kollodion empfohlen, es soll die Schicht besser am Glase haftend machen, findet aber in der Praxis keine Verwendung.

Aluminiumsulfat (schwefelsaures Aluminium, Thonerdesulfat, schwefelsaure Thonerde) $Al_2(SO_4)_3 + 16\,H_2O$, MG. = 630 wird im Grossen durch Erhitzen von Thon mit konzentrierter Schwefelsäure dargestellt und enthält daher häufig vom Thone herrührende Ver-

[1]) Photogr. Corr. 1895, S. 118.

[2]) Eders Jahrb. für 1893, aus Amer. Journ. Photogr. 1892, S. 181.

unreinigungen. Eisenfreies Aluminiumsulfat wird durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in Schwefelsäure erhalten.

Das im Handel vorfindliche Aluminiumsulfat besteht aus plattenförmigen krystallischen Stücken, ist häufig eisenhältig und reagiert stark sauer. Die wässerige Lösung dient an Stelle des Alauns im Alaunklärbade zum Klären und Entfärben von Grünschleier zeigenden, im Pyrogallolentwickler entwickelten Trockenplatten („Klär- und Gerbebad für Gelatinenegative").

Eine neue Verwendung dieses Salzes ist jene zur Aetzung für lithographische Steine. Die meisten der ziemlich zahlreichen Geheimmittel, welche dazu dienen sollen, das Bild vom Steine ohne Abschleifen auf ein Minimum zu reduzieren, sind Lösungen von Thonerdesulfat in Wasser, welche ausserdem noch organische Säuren enthalten (siehe S. 63). So besteht „Becker's Stein- und Zinkpräparat" aus Wasser, Thonerdesulfat und Essigsäure. Die Wirkung des Thonerdesulfates auf den lithographischen Stein besteht darin, dass der Hauptbestandtheil des Steines, das Calciumcarbonat, sich mit dem Thonerdesulfat umsetzt, wobei Kohlensäure, Aluminiumhydroxyd und Gyps gebildet werden, welch letztere, als Schlammschicht nach der Aetzung den Stein bedecken und mit einem nassen Schwamme entfernt werden können.

Alaune. — Als Alaune im engeren Sinne bezeichnet man eine Reihe von Doppelsalzen des Aluminiumsulfates mit Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Caesium-, Rubidium- und Thaliumsulfat, welche alle der Formel $\overset{I}{M}_2 SO_4 Al_2(SO_4)_3 + 24 H_2O$ oder $\overset{I}{M} Al(SO_4)_2 + 12 H_2O$ entsprechen.

Im weiteren Sinne werden als Alaune auch schwefelsaure Doppelsalze bezeichnet, deren Zusammenhang mit den Aluminiumalaunen darin besteht, das in der Formel $\overset{I}{M}_2 SO_4 Al_2(SO_4)_3 + 24 H_2O$ das $Al_2(SO_4)_3$ durch das entsprechende Sulfat des Eisens, des Chroms oder des Mangans vertreten ist, wie z. B. Eisen-Kaliumalaun: $Fe_2(SO_4)_3 K_2SO_4 + 24 H_2O$ u. s. w. Der wichtigste Vertreter der Aluminiumalaune ist das

Kaliumaluminiumsulfat (Kali-Alaun, Alaun) $Al_2(SO_4)_3 K_2SO_4 + 24 H_2O$, MG. = 948 oder $K Al(SO_4)_2 + 12 H_2O = 474$. Man gewinnt den Kalialaun aus dem Alaunschiefer (Aluminiumsilikat und Eisendisulfid), welcher geröstet und verwittern gelassen wird, wobei Aluminiumsulfat, Eisenvitriol und Kieselerde entsteht. Man laugt aus, versetzt die Lauge mit Kaliumsulfat und lässt auskrystallisieren. Der so gewonnene Alaun ist häufig eisenhältig, ein eisenfreies Produkt (römischen Alaun) erhält man aus dem Alaunstein (Alunit) $K(AlO)_3(SO_4)_2 + 3 H_2O$. Gegenwärtig wird auch der Bauxit, der Kryolith und gewöhnlicher Thon häufig auf Alaun verarbeitet (s. oben).

Der Kalialaun bildet farblose, gut ausgebildete an der Luft verwitternde Krystalle (Octaeder) welche sich in 8 Thle. kalten und $^1/_3$ Thl. kochenden Wassers lösen. Die Lösung reagiert sauer und schmeckt süsslich zusammenziehend. Beim Erhitzen schmilzt der Alaun und ver-

liert sein Krystallwasser (gebrannter Alaun). Analoge Darstellung und Eigenschaften besitzt der Natrium- und Ammoniumalaun, der letztere wird häufig statt des Kaliumalauns benutzt. In der Photographie wird der Alaun wegen seiner Eigenschaft, härtend auf Gelatineschichten einzuwirken, als Zusatz zum Fixierbade, um das Kräuseln der Platten zu verhindern, verwendet (Alaunfixierbad) (siehe S. 56).

Alaun dient ferner zur Herstellung des Klärbades für Bromsilbergelatinepapierbilder, zum Härten der Bildschicht im Pigmentprozess. 5 % Alaun vom Gewichte der trockenen Gelatine zu einer 4 %igen Gelatinelösung gesetzt erhöhen den Schmelzpunkt um 10°, den Erstarrungspunkt um 1—2° [1]), weshalb man den Gelatineemulsionen zuweilen Alaun zusetzt.

Aluminiumsilikate. In der Natur finden sich zahlreiche Mineralien, welche der Hauptmasse nach aus Aluminiumsilikaten bestehen. z. B. Feldspath, Glimmer. Bei der Verwitterung des ersteren bleibt kieselsaure Thonerde zurück, während die kieselsauren Alkalien vom Regen ausgewaschen werden.

Reiner Thon ist weiss (Kaolin oder Porzellanthon) und entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel $(Si\,O_3)_3\,Al_2 \cdot Al_2\,O_5\,H_4$ oder $Si_2\,O_9\,Al_2\,H_4$, er fühlt sich fettig an, wird von Salzsäure nicht angegriffen (Aufbrausen: Vermischung mit Kalk). Beim Trocknen und Brennen der durch Anfeuchten des Thones mit Wasser erhaltenen plastischen Masse, wird dieselbe hart und ist um so feuerbeständiger, je reiner der Thon war. Porzellan ist eine zusammengesinterte durchscheinende Masse, welche durch starkes Glühen eines Gemenges von Kaolin, Feldspath und Quarz erhalten wird. Fayence, Steinzeug, Terra-cotta, Töpferwaaren, Ziegelsteine, sind Thonwaaren aus verschieden reinem Thonmateriale angefertigt.

Kaolin wird in der Photographie als Zusatz zu braungewordenen Positivsilberbädern benutzt. Er reisst die färbenden Substanzen mechanisch mit zu Boden.

Wird Kaolin mit Soda (oder Natriumsulfat) Schwefel und Holzkohle bei Luftabschluss erhitzt, so bildet sich anfangs eine grüne Masse (grünes Ultramarin), welche gewaschen, mit Schwefel gemengt und gelinde bei Luftzutritt erhitzt, die bekannte blaue Malerfarbe Ultramarin liefert, welche sich in der Natur als Lapis lazuli vorfindet. Ultramarin bildet ein prachtvoll blaues Pulver, welches sich in Wasser nicht löst, von Kalilauge nicht verändert, von Salzsäure unter Entweichen von Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Violettes und rothes Ultramarin wird durch Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoff und Luft über auf 100 bis 150 °C erhitztes gewöhnliches Ultramarin erhalten.

---

[1]) Eders Handb. d. Photogr. III. (1890), S. 66.

Die Ultramarine finden als Druckfarben für Licht-, Stein- und Buchdruck Verwendung.

Indium und Gallium sind zwei in diese Gruppe gehörige sehr seltene Elemente, welche gleich den in die Gruppe der Alkalimetalle gehörigen Elementen Caesium und Rubidium auf dem Wege der Spektralanalyse entdeckt wurden.

Metalle der Eisengruppe.

Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel.

Mangan.

Symb. = Mn. AG. = 54,8 (55).

Findet sich in der Natur gebunden an Sauerstoff in verschiedenen Erzen (Pyrolusite) und an Kohlensäure im Manganspath. Es ist ein röthlich weisses Metall, hat das spez. Gew. 7,2 und ist sehr hart. Eine Legierung von Eisen und Mangan (Ferromangan) wird im Grossen dargestellt und bei der Erzeugung von Stahl benutzt.

Das Mangan lässt sich in seinen Verbindungen leicht durch Schmelzen derselben mit Salpeter und Aetzkali nachweisen, indem selbst bei Anwesenheit von geringen Spuren sofort eine intensive Grünfärbung auftritt.

Manganoverbindungen, Oxydulverbindungen des Mangans.

Manganooxyd (Manganoxydul) MnO, MG. = 71 entsteht beim Glühen von Manganocarbonat und beim Erhitzen aller Oxyde des Mangans im Wasserstoff. Es ist ein grünliches amorphes Pulver, welches leicht Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und dabei im Manganoxyduloxyd Mn_3O_4 übergeht.

Das Manganooxyd ist eine starke Base und bildet mit Säuren eine Reihe von Salzen, welche meist blassroth gefärbt und beständig sind und gewöhnlich einfach als „Mangansalze" bezeichnet werden.

Diese Salze zeigen folgende charakteristische Reaktionen: Kali- oder Natronlauge giebt einen weissen Niederschlag von Manganohydroxyd (Manganoxydulhydrat) $Mn(OH)_2$ welcher an der Luft rasch braun wird, indem er in Manganihydroxyd $Mn_2(OH)_6$ übergeht Manganohydrat ist in ammoniakalischem Chlorammonium löslich. Diese Lösung färbt sich an der Luft rasch braun, indem $Mn_2(OH)_6$ abgeschieden wird, welches in diesem Lösungsmittel nicht löslich ist. Schwefelammonium fällt fleischfarbenes Manganosulfid (Mangansulfür) welches sich an der Luft bräunt und in verdünnter Essigsäure löst.

Manganocarbonat (Mangancarbonut, kohlensaures Manganoxydul) $MnCO_3$, MG. = 115 entsteht, wenn zu einer Lösung von Manganonitrat Sodalösung gesetzt wird, als weisser Niederschlag, der an der Luft rasch braun wird und findet sich in der Natur als Manganspath.

Manganochlorid (Manganchlorür, Chlormangan) $MnCl_2 + 4 H_2O$, MG. = 197,8. Beim Eindampfen der bei der Chlordarstellung aus Braunstein und Salzsäure erhaltenen Flüssigkeit erhält man röthliche zerfliessliche Krystalle von Manganochlorid, welche ihr Krystallwasser bei 100° abgeben.

Manganobromid (Manganbromür) $MnBr_2 + 4 H_2O$, MG. = 286,6, entsteht, wenn man Braunstein mit Bromwasser behandelt. Zerfliessliche Krystalle, welche unter Auschluss der Luft erhitzt rosenroth werden.

Manganosulfat (Mangansulfat, schwefelsaures Manganoxydul, Manganvitriol) $MnSO_4 + 5 H_2O$, MG. = 241. Entsteht beim Erhitzen von Braunstein mit Schwefelsäure: $MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O + O$.

Blassrothe Krystalle, welche sich leicht in Wasser lösen. Mangansulfatlösungen sind lichtempfindlich (Brandenburg[1]); als Zusatz zur Sensibilisierungslösung für photolithographische Papiere steigert es die Empfindlichkeit derselben und verhindert das Wegwischen der Umdruckfarbe beim Entwickeln von den breiten Stellen (Franz[2]).

Manganosulfid (Mangansulfür) MnS, MG. = 86,8 kann durch Glühen von Braunstein mit Schwefel oder durch Fällung eines Manganosalzes mit Schwefelammonium erhalten werden.

Manganiverbindungen, Oxydverbindungen des Mangans.

Manganoxyd (Mangansesquioxyd) Mn_2O_3, MG. = 158, braunschwarzes Pulver, es wird durch Glühen aller Manganoxyde im Sauerstoffstrom erhalten und giebt beim Erhitzen an der Luft Mn_3O_4, Manganoxyduloxyd (Mineral Hausmanit).

Die Manganisalze sind nur wenig bekannt, da sie nur eine geringe Haltbarkeit haben und durch Feuchtigkeit meist in Hydroxyd und Säure zerlegt werden. Das Manganisulfat $Mn_2(SO_3)_3$, MG. = 397,6 wird beim Erhitzen von Manganoxyduloxyd mit konzentrierter Schwefelsäure als grünes Pulver erhalten, welches sehr hygroskopisch ist und sich in Wasser mit dunkel violettrother Farbe löst. Es giebt mit Kalium- oder Ammoniumsulfat Mangan-Alaune z. B. $Mn_2(SO_4)_3 K_2(SO_4)_3 + 24 H_2O$.

Mangandioxyd (Manganhyperoxyd) MnO_2, MG. = 87, findet sich als Braunstein (Pyrolusit). Braunschwarzes Pulver geht beim Glühen in Oxyduloxyd und bei stärkster Weissgluth in Oxydul über, wobei O frei wird. (Darstellung von Sauerstoff).

Mangandioxyd giebt mit Salzsäure Manganichlorid und Chlor (Darstellung von Chlor), mit Basen vermag es Verbindungen zu geben, wie $Mn_2O_5K_2$ und Mn_2O_5Ba, welche Manganite genannt werden.

Verbindungen der Mangansäure und Uebermangansäure.

Die Verbindungen der Mangansäure $MnO_4H_2 = MnO_2(OH)_2$ sind denjenigen der Eisensäure und Chromsäure, mithin auch denen der

[1]) Schweigger, Journ. f. Chem. u. Phys. 1824, Bd. 41, S. 269.
[2]) Eders Jahrb. f. Photogr. 1891, S. 9.

Schwefelsäure analog. Man erhält das Kaliumsalz der Mangansäure, wenn man die Oxyde des Mangans (120 g $Mn\,O_2$) mit Kaliumhydroxyd (120 g) und Salpeter oder Kaliumchlorat (60 g) schmilzt, die dunkelgrüne Schmelze enthält Kaliummanganat.

Kaliummanganat $K_2\,Mn\,O_4$, MG. = 197. Dasselbe krystallisiert aus der Lösung der obigen Schmelze unter der Luftpumpe in dunkelgrünen Krystallen, welche sich in Kali- und Natronlauge unzersetzt lösen, durch Wasser aber zersetzt werden, indem Mangandioxyd und Kaliumhypermanganat entsteht:

$$3\,K_2\,Mn\,O_4 + 3\,H_2\,O = 2\,Mn\,KO_4 + Mn\,O_2 + H_2\,O + 4\,K\,OH;$$

rascher tritt die Zersetzung ein, wenn man zur Lösung des Manganates eine Säure fügt:

$$3\,K_2\,Mn\,O_4 + 4\,H\,NO_3 = 2\,K\,Mn\,O_4 + Mn\,O_2 + 4\,K\,NO_3 + 2\,H_2\,O.$$

Die grüne Lösung färbt sich dann roth (mineralisches Chamaeleon).

Kaliumpermanganat (Kaliumhypermanganat, übermangansaures Kali) $K\,Mn\,O_4$, MG. = 158, wird am besten in der Art dargestellt, dass man in die Lösung obiger Schmelze, welche Kaliummanganat enthält, CO_2 einleitet, bis die grüne Färbung in die rothe übergegangen ist. Beim Eindampfen krystallisiert Kaliumpermanganat in dunkelrothen rhombischen Prismen, welche sich in 12 Thle. Wasser zu einer violettrothen Flüssigkeit lösen. Mit gekühlter konzentrierter Schwefelsäure erhält man Manganheptoxyd $Mn_2\,O_7$, das Anhydrid der Uebermangansäure, eine dunkelgefärbte ölige Flüssigkeit, welche Neigung zur Explosion hat und noch heftiger explodierend als die Uebermangansäure wirkt.

Die Lösungen der Permanganate sind kräftige Oxydationsmittel und geben Sauerstoff an leicht oxydierbare Körper ab. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in nicht sauren Lösungen scheidet sich $Mn\,O_2$ ab und es wird Aetzkali gebildet, deshalb säuert man Kaliumpermanganatlösungen, welche zum Regenerieren alter Negativsilberbäder dienen sollen mit Salpetersäure an (siehe unten). Bei Gegenwart von Schwefelsäure bei Oxydationen von Permanganaten verwandelt sich das betreffende Permanganat in farbloses Manganoxydulsalz z. B.:

$$2\,K\,Mn\,O_4 + 10\,Fe\,SO_4 + 8\,H_2\,SO_4 = 2\,Mn\,SO_4 + 5\,Fe_2(SO_4)_3 + 8\,H_2\,O + K_2\,SO_4.$$

Es wird daher Kaliumpermanganat zur titrimetrischen Bestimmung von Ferrosalzen verwendet.

Wasserstoffhyperoxyd wirkt auf die Permanganate gleichfalls reduzierend:

$$2\,K\,Mn\,O_4 + 5\,H_2\,O_2 = 2\,Mn\,O + K_2\,O + 5\,H_2\,O + 5\,O_2$$

Die Lösung des Kaliumpermanganates ist lichtempfindlich, insbesondere bei Gegenwart organischer Substanzen Zucker u. dergl. Kaliumpermanganatkrystalle verändern sich im Lichte unter Abscheidung von Manganhyperoxyd resp. dessen Hydrat (H. Reissmann).

Es kann zur Prüfung der Waschwässer auf Fixiernatron verwendet werden (siehe S. 55). Böttcher empfiehlt zu diesem Zwecke eine Lösung von 0,1 g Kaliumpermanganat und 1 g Aetznatron in 500 ccm Wasser. Setzt man zu der zu prüfenden Flüssigkeit einige Tropfen des Reagenz, so

geht die anfangs rothe Farbe bei Anwesenheit von Fixiernatron in Grün über. Zur Zerstörung von Fixiernatron, welches dabei in Natriumsulfat übergeht, wurde es wiederholt empfohlen, wird jedoch, da es die Negative oder Papiere leicht braun färbt, in der Praxis nicht verwendet.

Zur Regenerierung verdorbener Silberbäder empfiehlt H. W. Vogel eine Lösung von 1 Thl. Kaliumpermanganat in 100 Thle. Wasser und 1 Thl. Salpetersäure (siehe S. 96).

Es wird ferner zur Verstärkung von Pigmentdrucken (Diapositiven) verwendet,[1]) wobei es in der Art wirkt, dass an den leimhältigen Stellen der Leim oxydiert und MnO_2 ausgeschieden wird. Zur Herstellung von Blitzpulvermischungen dient es gleichfalls wegen seiner Eigenschaft leicht Sauerstoff abzugeben. (Siehe S. 68).

Manganoxyd und Mangandioxyd sind lichtempfindlich. Wenn man Papier mit Kaliumpermanganatlösung behandelt färbt es sich braun, indem Manganoxyd resp. Dioxyd ausgeschieden wird. Belichtet man solches Papier längere Zeit in der Sonne, so wird es entfärbt, indem das braune Oxyd zu hellerem Oxydul reduziert wird.

Die Manganisalze sind ebenfalls meistens mehr oder weniger lichtempfindlich. Ein Verfahren zur Herstellung von Lichtbildern mit Hülfe von Mangansalzen haben die Gebr. Lumière in Lyon[2]) veröffentlicht. Dieselben verwenden ein Gemenge von milchsaurem und ameisensaurem Mangansalz zum Sensibilisieren des Papieres und zwar wird hierbei wie folgt verfahren:

In einem Kolben, welcher während der folgenden Operationen auf 15° C. Temperatur erhalten wird, werden in 50 ccm destilliertem Wasser 5 g Kaliumhypermanganat gelöst. Hierzu setzt man in kleinen Portionen 16 ccm Milchsäure vom spez. Gewichte 1,225 und 3 g Kaliumformiat. Hierauf filtriert man im Dunkelzimmer bei künstlichem Lichte und lässt auf der filtrierten Lösung schwach gelatiniertes Papier schwimmen. Nach einer Minute nimmt man es weg und trocknet an einem dunklen Orte. Kopiert wird unter einem Diapositiv und es dauert die Belichtung etwas länger als bei Verwendung von Albuminpapier. Sobald der Grund des Bildes sich vollkommeu entfärbt hat, taucht man die Kopie in eine 5%ige Lösung von salzsaurem Paraamidophenol, worin das Bild sehr schnell die gewünschte Kraft erreicht. Man wäscht nun den Ueberschuss der löslichen Salze aus und entfernt den schwach gelblichen Ton, den die Kopie angenommen hat, durch Behandeln mit einer sehr verdünnten Lösung von Salzsäure. Dann wird abermals gewaschen und hierauf die Kopie wie ein gewöhnlicher Silberdruck weiter behandelt. Die Drucke sind naturgemäss vollkommen lichtecht und daher auch sehr haltbar.

Eisen.

Symb. = Fe. AG. = 55,88 (56).

Findet sich gediegen nur als tellurisches Eisen (Meteoreisen), gebunden an Sauerstoff und Kohlensäure in seinen Erzen: „Rotheisenstein, Magneteisenstein, Spatheisenstein u. A.“ aus denen es mittels des Hoch-

---

[1]) Bull. Soc. franz. Photógr. 1875, S. 64.
[2]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1893, S. 40 und dasselbe Jahrb. f. 1894, S. 197.

ofenprozesses nach vorhergegangenem „Rösten“ dieser Erze als Roheisen gewonnen wird.

Alle Eisensorten enthalten Kohlenstoff. Das Roh- oder Gusseisen enthält 2—6 % Kohlenstoff, ist verhältnissmässig leicht schmelzbar (1100—1300° C.) und da es sehr spröde und hart ist, nicht schmiedbar. Man unterscheidet weisses, graues Roheisen und Spiegeleisen (manganreiches Roheisen). Aus dem Roheisen wird durch Entziehen von Kohlenstoff (Frischprozess, Puddlingverfahren) das kohlenstoffarme Schmiedeeisen hergestellt. Dasselbe enthält 0,2—0,6 % Kohlenstoff, hat eine hellgraue Farbe und ein feinkörniges (Schmiedeeisen) bis faseriges Gefüge (Walzeisen). Eisen hat ein spez. Gewicht von 7—7,8.

Das Schmiedeeisen ist sehr schwer schmelzbar, (Schmp. 1800 bis 2250° C.) zähe und lässt sich schweissen und schmieden. Dadurch dass man entweder dem Schmiedeeisen wiederum eine gewisse Menge Kohlenstoff zuführt oder dem Roheisen nur einen gewissen Theil des Kohlenstoffs entzieht, erhält man Eisensorten von mittlerem Kohlenstoffgehalt (1—2 %), sogenannten Stahl. Derselbe hat einen feinkörnigen Bruch, ist schweiss- und schmiedbar und schmilzt bei 1300—1800° C. Man unterscheidet nach der Herstellung Cementstahl (Gerbstahl und Tiegelgussstahl) und Bessemer resp. Siemens-Martinsstahl. Zu Aetzzwecken eignet sich nur der Cementstahl, da derselbe ein sehr gleichmässiges feinkörniges Gefüge hat. Als Aetzmittel dienen Gemische von Salpetersäure (1 Thl.), Essigsäure (4 Thl.) und Alkohol (1 Thl.) oder rauchende Salpetersäure (1 Thl.) und Essigsäure (5 Thl.) (eventuell mit Wasserzusatz).

Eisen wird vom Magnete angezogen, es wird beim Erhizten zu Oxyduloxyd (Eisenhammerschlag) oxydiert und rostet an feuchter Luft, indem Eisenoxydhydrat entsteht. Eisen löst sich in verdünnten Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure) unter Wasserstoffentwicklung, nebstbei entstehen Kohlenwasserstoffe; Salpetersäure löst es unter Bildung von Stickstoffoxyd. Taucht man Eisen in konzentrierte Salpetersäure und spült mit Wasser ab, so wird es von Salpetersäure nicht mehr angegriffen (Passivwerden des Eisens), was seinen Grund wahrscheinlich in dem Entstehen einer Oxydschichte an der Oberfläche hat.

Das Eisen bildet zwei Reihen von Verbindungen analog dem Mangan, nämlich Ferro- und Ferriverbindungen.

Ferroverbindungen.

Ferrooxyd (Eisenoxydul) FeO, MG. = 72, kann durch Reduktion von Eisenoxyd mit Kohlenoxydgas bei schwacher Rothgluth erhalten werden. Schwarzes Pulver, welches mit grosser Begierde Sauerstoff aufnimmt.

Das Ferrohydroxyd (Eisenoxydulhydrat) $Fe(OH)_2$, MG. = 90, wird durch Fällung eines Ferrosalzes mit Kalilauge bei Abwesenheit von Sauerstoff als weisser Niederschlag erhalten; an der Luft geht es rasch in braunes Ferrihydroxyd über. Diese Oxydation wird durch rothes Licht begünstigt (Chastaigne). Es reduziert Silber und Gold aus den Lösungen ihrer Salze.

Die Ferrosalze (Eisenoxydulsalze) entstehen beim Auflösen des Eisens in Säuren, indem an Stelle von 2 Wasserstoffatomen ein Eisenatom tritt. Man kann dieselben auch durch Reduktion der Oxydsalze herstellen. Sie sind meist farblos oder, wenn wasserhältig, grünlich gefärbt, während die basischen Salze eine gelbrothe Farbe besitzen.

Die Lösungen der Ferrosalze in Wasser nehmen leicht aus der Luft Sauerstoff auf, sie entziehen denselben aber auch vielen Metallsalzen und reduzieren diese zu Metall. (Verwendung von Ferrosalzen als Entwickler — zur Fällung von Gold u. s. w.). Mit Alkalien und Alkalicarbonat geben sie weisse Niederschläge von Ferrooxydhydrat beziehungsweise Ferrocarbonat. Schwefelwasserstoff fällt in salzsaurer Lösung nicht. Schwefelammonium fällt schwarzes Ferrosulfid. Ferricyankalium giebt einen dunkelblauen, Ferrocyankalium einen weissen resp. hellblauen Niederschlag.

Ferronitrat (salpetersaures Eisenoxydul) $Fe(NO_3)_2 + 6 H_2O$, MG. = 288. Entsteht durch Umsetzung von Ferrosulfatlösung mit Blei-, Barium-, theilweise auch mit Kaliumnitratlösung. Grüne in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Ferronitrat im Eisenentwickler für das nasse Kollodionverfahren begünstigt das Entstehen weisser Silberniederschläge.

Man verwendet deshalb Mischungen von Eisenvitriol, Bariumnitrat, Salpetersäure, Alkohol und Wasser zum Entwickeln von Ferrotypplatten. Da ein solcher Entwickler durch ausgeschiedenes Bariumsulfat getrübt ist, muss er filtriert werden; dies vermeidet man, indem man an Stelle von Bariumnitrat Kalisalpeter benutzt, welcher sich mit Eisenvitriol ebenfalls, wenn auch nicht vollkommen umsetzt. Ein solcher Entwickler besteht z. B. aus: Wasser 100 ccm, Eisenvitriol 2,5 g, Essigsäure 2, Alkohol 3 ccm, Kalisalpeter 1 g und 5 Tropfen Salpetersäure, Silbernitratlösung (1 : 10) 1 ccm. Monckhoven.[1])

Ferrocarbonat (kohlensaures Eisenoxydul) $FeCO_3$, MG. = 116, bildet als Mineral den Spatheisenstein und wird dargestellt, wenn man eine Eisenvitriollösung mit einem Alkalinitrate bei Luftausschluss fällt, weisser Niederschlag, der sich rasch bräunt, wenn er mit Luft in Berührung kommt, löslich in kohlesäurehältigem Wasser (Eisenquellen).

Wenn man auf fein vertheiltes Eisen bei hoher Temperatur Kohlenoxyd einwirken lässt, entsteht eine Verbindung von Ferropentacarbonyl, welche eine gelbliche Flüssigkeit darstellt. Ferropentacarbonyl ist lichtempfindlich, es bildet unter dem Einflusse des Lichtes goldgelbe Krystalle von Diferroheptacarbonyl $Fe_2(CO)_7$, welches in allen Lösungsmitteln unlöslich ist[2]).

Ferrochlorid (Eisenchlorür) $FeCl_2$, MG. = 126,8 erhält man, wenn man trockenen Chlorwasserstoff über erhitzte Eisenfeilspäne leitet, als weisse sublimierbare Masse; durch Auflösen von Eisen in Salzsäure und Eindampfen erhält man in Wasser und Alkohol leicht lösliche grüne Krystalle von wasserhältigem Eisenchlorid $FeCl_2 + 4 H_2O$, welche Verbindung man auch in gut ausgebildeten Krystallen durch Reduktion einer alkoholischen Lösung von Ferrichlorid im Sonnenlichte darstellen kann. Ferrochlorid bildet sich auch beim Aetzen von Metallen mit

[1]) Traité gener. de Photogr. 1888, S. 71.
[2]) Photogr. Arch. 1895, S. 154.

Ferrichloridlösung. Cooper[1]) verwendet eine Lösung von Ferrochlorid in Wasser zur Herstellung eines kräftig wirkenden Oxalatentwicklers, indem er eine durch Digerieren von Eisenstücken mit Salzsäure in der Kälte bereitete Lösung von Ferrochlorid abstumpft und mit 3 Thl. Kaliumoxalatlösung (gesättigt) mischt. Eisenchlorürhältige Lösungen werden ferner zur Herstellung von Bädern für galvanische Verstählung von Kupferplatten verwendet.

Eisenfeilspäne im Ueberschusse geben mit Bromwasser das Ferrobromid $FeBr_2$, ist Brom im Ueberschusse, so entsteht Ferribromid (siehe dieses).

Ferrojodid FeJ_2 entsteht beim Behandeln von Eisenfeilspänen mit Jod. Es ist in Wasser leicht löslich. Die Lösung nimmt Jod auf. Die so erhaltene dunkelbraune Lösung dient zur Darstellung von Kaliumjodid. (Siehe S. 47).

Ferrosulfit (Eisensulfit), $FeSO_3$, MG. = 136, wird dargestellt, wenn man eine Lösung von Eisen in wässeriger schwefeliger Säure im Vakuum eindampft oder das Salz mit Alkohol aus der Lösung fällt.

Es oxydiert sich sehr leicht an der Luft und ist in Wasser nur wenig, leicht aber in wässeriger schwefeliger Säure löslich. Diese Lösung wirkt als Entwickler für Bromsilberbilder[2]). Carey Lea empfahl eine Lösung von Ferrosulfit als Zusatz zum Oxalatentwickler, um denselben haltbar zu machen.

Ferrosulfat (schwefelsaures Eisenoxydul, Eisensulfat, Eisenvitriol) $FeSO_4 + 7 H_2O$, MG. = 278. Entsteht beim Verwittern des gerösteten Schwefelkieses und wird durch Auslaugen und Eindampfen der Lösung erhalten; Eisenvitriol wird ferner bei einer Reihe von metallurgischen Prozessen als Nebenprodukt gewonnen. Zur Darstellung im Kleinen löst man Eisenspäne in verdünnter Schwefelsäure und dampft die grüne Lösung ein.

Hellgrüne monokline Krystalle, welche sich in Wasser leicht lösen (1 Thl. Eisenvitriol benöthigt bei 10° C. 1,5 Thle., bei 100° C. 0,3 Thl. Wasser zur Lösung).

An trockener Luft verwittert der Eisenvitriol zu einem weissen Pulver. An feuchter Luft, sowie beim Stehen der Lösung bildet sich basisches Ferrisulfat. Erhitzt verliert er bei 100° C. 6 Moleküle Krystallwasser, das siebente erst bei 300° C. Beim Glühen „entwässerten" Eisenvitrioles zerfällt derselbe in Eisenoxyd, Schwefelsäureanhydrid und Schwefeldioxid:

$$2 FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2$$

(Darstellung von rauchender Schwefelsäure siehe S. 25). Beständiger als das Ferrosulfat sind dessen Doppelsalze mit Kalium- und Ammoniumsulfat, welche schöne hellgrüne Krystalle darstellen und von denen das Ferroammoniumsulfat (schwefelsaures Eisenoxydulammonium) $FeSO_4 (NH_4)_2SO_4 + 6 H_2O$, MG. = 392 an Stelle des Eisenvitriols zu photo-

[1]) Photogr. Arch. 1887, S. 359.
[2]) Brit. Journ. Photogr. — Photogr. Mitthl. 1898, II. Januar. S. 323.

graphischen Zwecken Verwendung fand (7 Thle. Eisenvitriol entsprechen 10 Thle. Ferroammoniumsulfat). Das Ammondoppelsalz wird dargestellt, indem man 139 Thle. Eisenvitriol und 66 Thle. Ammoniumsulfat in Wasser löst und nach dem Eindampfen auskrystallisieren lässt.

Eisenvitriol wird in der Photographie zur Herstellung von Entwicklern im nassen Kollodionverfahren (siehe dieses), sowie als Bestandtheil des Oxalat-Entwicklers (siehe Ferrooxalat) für Trockenplatten verwendet; derselbe soll möglichst rein sein. Er darf in Wasser gelöst keine trübe gelbbraune Lösung geben, sondern die Lösung soll klar blassgrün gefärbt sein und neutral oder schwach sauer reagieren. Das früher im Kollodionverfahren zu Porträtzwecken gerne benutzte Natrium- und Ammondoppelsalz findet heute nur eine geringe Verwendung.

Ferrophosphat (Eisenphosphat, phosphorsaures Eisenoxydul) $Fe_3(PO_4)_2$, MG. = 358, wird durch Fällung von Eisenvitriollösung mit Natriumphosphat als weisser, sich an der Luft rasch oxydierender und blau werdender Niederschlag erhalten.

Ferrosulfid (Eisensulfür, Schwefeleisen) FeS, MG. = 88, wird durch Zusammenschmelzen von Eisen und Schwefel dargestellt; schwarze bis graue spröde Masse, dient zur Herstellung von Schwefelwasserstoff. Schwefelammonium fällt sowohl aus Feiro- als auch aus Ferrisalzen schwarzes Ferrosulfid.

Ferriverbindungen.

Ferrioxyd (Eisenoxyd) Fe_2O_3, MG. = 160. Findet sich in der Natur als Rotheisenstein (Hämatit) und als Eisenglanz.

Es entsteht bei Glühen der Sauerstoffverbindungen, sowie des Eisenvitriols (Darstellung im Grossen) als dunkelrothes Pulver (Colcothar, caput mortuum). Feinstes pulveriges Eisenoxyd wird als Poliermittel (Rouge) für Glas- und Metallplatten, ferner zur Herstellung von Oel- und Wasserfarben: Engelroth, Indianisch Roth (zum Abdecken von Negativen benutzt), sowie von Druckfarben für Buch- und Steindruck verwendet.

Da Eisenoxyd mit Glasflüssen gefärbte Gläser liefert, dient es auch zum Färben von Glas und als Porzellanfarbe (Emailfarbe).

Ferrihydroxyd, Ferrioxydhydrat, Eisenoxydhydrat) $Fe_2(OH)_6$, MG. = 214. Entsteht beim Versetzen einer Ferrisalzlösung mit einem Alkali oder mit Ammoniak als brauner flockiger Niederschlag, welcher beim Kochen mit Wasser in das Hydrat $Fe_2O(OH)_4$ übergeht. Frisch gefälltes Ferrihydroxyd löst sich in Ferrichlorid- oder Ferriacetatlösung. Es wird zur Herstellung von Ferrioxalat und Ferricitrat verwendet.

Ferroferrioxyd (Eisenoxyduloxyd) Fe_3O_4, MG. = 232, findet sich in der Natur krystallisiert als Magneteisenstein; künstlich wird es durch Ueberleiten von Wasserdampf über glühendes Eisen dargestellt, grauschwarze Masse (Eisenhammerschlag).

Das Ferrihydroxyd ist ähnlich den anderen Sesquioxyden eine schwache Base, welche mit Kohlensäure und schwefeliger Säure keine Salze bildet. Die Ferrisalze erhält man durch Auflösen von Ferrihydroxyd in Säuren oder durch Oxydation der Ferrosalze mittels Chlor, Salpetersäure u. s. w.

$$2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + O = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O.$$

Sie besitzen eine weisse oder gelbbraune Farbe und reagieren in wässeriger Lösung meistens sauer. Mit Alkalien und Alkalicarbonaten geben sie braune Niederschläge von Ferrihydroxyd, welches im Ueberschusse von Kalilauge unlöslich ist. Durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung werden sie nicht gefällt, sondern unter Schwefelabscheidung reduziert:

$$Fe_2Cl_6 + H_2S = 2\,FeCl_2 + 2\,HCl + S.$$

Schwefelammonium fällt nach erfolgter Reduktion zu Ferrosalzen schwarzes Ferrosulfid. Gelbes Blutlaugensalz giebt einen blauen Niederschlag; rothes Blutlaugensalz fällt nicht, sondern bräunt die Lösung von Ferrisalzen. Rhodanide (Kalium- oder Ammoniumrhodanid) bewirken eine blutrothe Färbung, Gerbsäure und Gallussäure erzeugen schwarze Niederschläge resp. Färbungen.

Ferrichlorid (Eisenchlorid, Eisensesquichlorid) Fe_2Cl_6, MG. = 324,4. Im wasserfreien Zustande wird es durch Erwärmen von Eisenspänen im Chlorstrome in Form braungrüner, metallglänzender Schuppen erhalten, welche an der Luft zerfliessen. Durch Einleiten von Chlor in eine wässerige Ferrochloridlösung bleibt beim Verdampfen derselben das Hydrat $Fe_2Cl_6 + 12\,H_2O$ als gelbe krystallinische Masse übrig. Dasselbe ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Es ist flüchtig. Beim Erhitzen an der Luft wird es theilweise zersetzt und es hinterbleibt ein Gemenge von Ferrichlorid und Ferrioxyd.

Ferrichlorid wird bei Gegenwart von organischen Substanzen im Lichte reduziert, es entsteht Ferrochlorid, so z. B. in alkoholischer und ätherischer Lösung Gehlen[1]), auf Papier (Herschel), in Gemischen mit gewissen organischen Säuren (Weinsäure, Oxalsäure, Citronensäure), mit Glycerin, Alloxantin (Poitivin)[2]). Es findet deshalb Verwendung in der Cyanotypie (siehe diese).

Das Ferrichlorid findet ferner Verwendung zum Aetzen von Metallen (Kupfer, Messing, Eisen) indem es sich mit denselben in der Weise umsetzt, dass Ferrochlorid und Chlormetall entstehen z. B.:

$$2\,Cu + Fe_2Cl_6 = Cu_2Cl_2 + 2\,FeCl_2.$$

Man benutzt es vornehmlich zum Aetzen von Kupfer- nnd Messingplatten, für die Zwecke der Heliogravure und des Kupferemailverfahrens. Zu ersterem Zwecke soll nach den Angaben einiger Autoren das Ferrichlorid möglichst frei von überschüssiger Salzsäure sein. Dies erreicht man nach Weissenberger[3]) in der Weise, dass man zur Lösung des Ferrichlorides frisch gefälltes Ferrihydroxyd setzt, welches die überschüssige Salzsäure neutralisiert. Andere Heliographen empfehlen

[1]) Dinglers Polyt. Journ., Bd. 179, S. 68.
[2]) „ „ „ Bd. 159, S. 144.
[3]) Photogr. Corresp. 1890. S. 402.

gerade das Gegentheil, nämlich den Zusatz von Salzsäure und Salpetersäure zur Ferrichloridlösung. (Geymet[1]), Blaney[2]) u. A.).

Eisenchloridlösungen wirken gerbend auf Gelatine ein; je konzentrierter die Lösungen sind, desto kräftiger ist diese Wirkung. Man beginnt deshalb beim Heliogravureverfahren das Aetzen der vom Pigmentbilde bedeckten Platte mit einer konzentrierten Lösung, welche nur an den blanken, sowie jenen Stellen, wo die Leimschichte äusserst dünn ist zur Wirkung auf die Kupferplatte gelangt, worauf die Platte in mehreren aufeinanderfolgenden Bädern, welche einen steigenden Grad von Verdünnung aufweisen und daher immer leichter die Leimschichte zu durchdringen vermögen, fertig geätzt wird.

An der k. k. graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien werden 4 Bäder deren Konzentration den Dichten von 1,400, 1,370, 1,340 und 1,300 entspricht zur Aetzung von Heliogravureplatten verwendet. Für die Zwecke des Kupferemailprozesses (siehe diesen) ist ein kleiner Ueberschuss an Salzsäure unschädlich, man verwendet für Kupferplatten Ferrichloridlösungen von 36—38, für Messingplatten am besten gebrauchte Bäder von 38—40° Be.

Zum Aetzen von Zinkplatten verwendet man alkoholische Lösungen von Ferrichlorid (25° Be.) welchen man 1—2% Citronensäure zusetzt. (Siehe kaltes Emailverfahren).

Wird eine durch Eisenchlorid gegerbte Gelatineschichte belichtet, so wird das Ferrisalz dabei zu Ferrosalz reduziert, welches keine gerbende Wirkung auf Gelatine besitzt und man kann daher, wenn die Belichtung unter einer Matrize geschah, durch Behandeln mit warmem Wasser die belichteten Stellen lösen. Man erhält auf diese Weise eine Druckplatte, welche je nachdem ein Negativ oder ein Positiv zur Herstellung verwendet wurde, eine Hochdruck oder eine Tiefdruckplatte darstellt. J. Husnik[3]).

Den Zusammenhang zwischen spez. Gewicht und Gehalt an Ferrichlorid bei 17,5° C. giebt folgende Tabelle von Franz[4]):

Spez. Gew.	Proz. $Fe^2 Cl^6$	Spez. Gew.	Proz. $Fe^2 Cl^6$	Spez. Gew.	Proz. $Fe^2 Cl^6$
1,0146	2	1,1746	22	1,3870	42
1,0292	4	1,1950	24	1,4118	44
1,0439	6	1,2155	26	1,4367	46
1,0587	8	1,2365	28	1,4617	48
1,0734	10	1,2568	30	1,4867	50
1,0894	12	1,2778	32	1,5153	52
1,1054	14	1,2988	34	1,5439	54
1,1215	16	1,3199	36	1,5729	56
1,1378	18	1,3411	38	1,6023	58
1,1542	20	1,3622	40	1,6317	60

Ferribromid (Eisenbromid) $Fe_2 Br_6$, MG. = 590,8, wird erhalten durch Verdampfen der Lösung von Eisen in überschüssigen Bromwasser zur Trockene. Dunkelbraune Krystalle.

[1]) Traité pract. de gravure, Paris 1887.
[2]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1895, S. 578.
[3]) Die Heliographie, 1878, S. 90.
[4]) Eders Handb. d. Photogr. Bd. IV, III. Th. 1896, S. 516.

Ferrisulfat (schwefelsaures Eisenoxyd) $Fe_2(SO_4)_3$, MG. = 400. Entsteht, wenn eine Schwefelsäure-Eisenvitriollösung mit Salpetersäure oxydiert wird; weisses Pulver, langsam in Wasser löslich. Die bräunliche Lösung reagiert sauer, wird beim Erwärmen dunkelroth und setzt sich mit Metallen nach der Gleichung:

$$Fe_2(SO_4)_3 + \overset{II}{M} = \overset{II}{M} SO_4 + 2\,Fe SO_4$$

um. Da diese Reaktion ohne Gasentwicklung vor sich geht, würden sich Ferrisulfatlösungen gut als Aetzflüssigkeiten für verschiedene Metalle eignen, aber der Prozess verläuft zu langsam, dagegen sind solche Lösungen als „Reinätze" gut zu verwenden (Valenta)[1].

Le Roy[2]) empfiehlt es als Verzögerer bei der Entwicklung von Bromsilbergelatinetrockenplatten mit dem Oxalatentwickler.

Dunér[3]) beobachtete, dass oxydierte Eisenvitriollösungen sich bei langer Belichtung desoxydieren. Ferrisulfat in alkoholischer Lösung ist lichtbeständig.

Kaliumferrisulfat (Eisenalaun) $Fe_2(SO_4)_3 \cdot K_2 SO_4 + 24\, H_2 O$, MG, = 1006, wird dargestellt durch Oxydation von 28 Thl. Eisenvitriol und 5 Thl Schwefelsäure mit Salpetersäure und Zusatz von 8,75 Thl. Kaliumsulfat. Hellviolette Krystalle, welche sich in 5 Thl. Wasser lösen. Das analoge Ammoniumsalz Eisenammoniumalaun (offizieller Name „Ferrum sulfuricum oxydatum ammoniatum) krystallisiert leichter, ist beständiger und wird als neutrales Ferrisalz ebenso wie der Eisenalaun zur Herstellung von Ferrihydroxyd resp. Ferrioxalat für die Zwecke der Platinotypie verwendet.

Monckhoven empfiehlt Eisenammoniumalaun zum Verstärken von Pigmentbildern (Diapositive), indem das Bild 5 Minuten in ein Bad aus 0,4 %iger Eisenammoniumalaunlösung, dann (10 Minuten) in eine 0,2 %ige Sodalösung und endlich in eine 0,1 %ige Lösung von Gallussäure in Wasser gebracht wird.

Durch Schmelzen von Eisenfeile mit Salpeter erhält man Kaliumferrat (eisensaures Kalium) $K_2 Fe O_4$.

Die Lichtempfindlichkeit der Ferrisalze im Vereine mit verschiedenen organischen Substanzen wird in der Photographie vielfach zur Herstellung von Bildern benutzt. Bei der Belichtung der betreffenden Eisenoxydsalze entsteht stets eine Ferroverbindung und man kann nun entweder durch Umwandlung des Ferrisalzes in den unbelichteten Stellen der Schicht oder jener des Ferrosalzes photographische Bilder herstellen. In die erste Gruppe von Verfahren gehört z. B. die Herstellung von Eisenoxydbildern, welche mit Gerb- oder Gallussäure geschwärzt werden, der Pelletsche Gummieisenprozess u. A. Zur zweiten Gruppe kann die Herstellung von Jodstärkebildern (durch Zersetzung von Ferrichlorid wird aus Kaliumjodid Jod frei, welches an den belichteten Stellen blaue Jodstärke bildet) die Chrysotypie, die Cyanotypie, die Herstellung von Chromsuperoxydbildern, der Eisenemailprozess, die Platinotypie, der Similiplatinprozess, die Kalitypie, das Sepialichtpauseverfahren u. A. gerechnet werden. Wir kommen am betreffenden Orte auf diese Verfahren zurück.

---

[1]) Photogr. Corresp. 1897, S. 344.
[2]) Bull. de. la. Soc. franc. 1895, S. 594.
[3]) Photogr. Arch. 1890, S. 295.

Kobalt.

Symb. = Co. AG. = 59,4.

Das Kobalt ist ein röthlichweisses Metall; es ist schwer schmelzbar und wird ähnlich dem Eisen vom Magnete angezogen. Das Kobalt kommt in der Natur nicht gediegen vor, sondern stets in Verbindung mit anderen Elementen z. B. mit Arsen als Speiskobalt, mit Arsen und Schwefel als Glanzkobalt. Es hat das spez. Gew. 8,5, ist in verdünnten Säuren (Salz-, Schwefelsäure) unter Wasserstoffentwicklung löslich. Das Kobalt liefert schön gefärbte Verbindungen, Glasflüssen ertheilt es eine intensiv blaue Färbung[1]); so gefärbtes feinstgepulvertes Glas wird unter dem Namen „Smalte" als Farbe verwendet. Geschmolzener Borax (Boraxperle) löst Kobaltoxyd und färbt sich gleichfalls blau, welche Reaktion zur Erkennung selbst kleiner Mengen Kobalt dient.

Metallisches Kobalt in Form von gegossenen und gewalzten Platten dient als Anode beim Ueberziehen von Kupferdruckplatten mit einer dünnen Kobaltschichte an Stelle des Verstählens, vor dem es den Vorzug hat, dass die Schichte bei grosser Härte sehr zähe haftet.

Das Kobalt bildet analog dem Eisen zwei Reihen von Verbindungen Kobalto- oder Oxydulverbindungen und Kobalti- oder Oxydverbindungen. Die ersteren sind sehr beständig, im wasserhaltigen Zustande röthlich, im wasserfreien dagegen blau gefärbt.

Kobaltoxydulverbindungen.

Kobaltooxyd (Kobaltoxydul, Kobaltmonoxyd) CoO, MG. = 75,4, wird durch gelindes Glühen des Carbonates oder Kobalthydroxyduls bei Luftabschluss als olivengrünes Pulver erhalten.

An der Luft geglüht nimmt es Sauerstoff auf und geht in Oxyduloxyd Co_3O_4 über. Das Monoxyd ist in Säuren unter Bildung von Oxydulsalzen löslich, während das Oxyduloxyd ein schwarzes in kochender Salz- und Salpetersäure, sowie in Königswasser unlösliches Pulver darstellt, das sich aber leicht beim Schmelzen mit Natriumdisulfat mit blauer Farbe löst. Beide Oxyde werden zur Herstellung von Smalte in der Glas- und Porzellanmalerei verwendet.

Die Kobalto- (Oxydul-) Salze entstehen durch Auflösen des Monoxydes resp. Hydroxyduls oder Carbonates in den betreffenden Säuren. Die löslichen Salze geben mit Wasser rothe sauer reagierende Lösungen und werden beim Glühen mit Ausnahme des Kobaltosulfates zersetzt.

Aus der wässerigen Lösung der Kobaltosalze fällt Kalilauge einen blauen, an der Luft grün und graublau werdenden Niederschlag von basischem Salz; heisse Kalilauge fällt einen blassrothen Niederschlag von Kobaltohydroxyd (Kobalthydroxydul) $Co(OH)_2$, MG. = 93,4,

[1]) Kobaltglas lässt die violetten und blauen Strahlen des Spektrums durch und in geringer Menge auch die gelbrothen zwischen C und D, absorbiert aber alles übrige, deshalb ist es möglich, mittels eines Kobaltglases die violette Färbung der Flamme durch Kalisalze, wenn gleichzeitig Natrium vorhanden ist, zu sehen.

welcher sich an der Luft rasch oxydiert. Ammoniak erzeugt den gleichen Niederschlag wie Kalilauge; derselbe ist aber im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich, wobei eine braune Flüssigkeit entsteht, welche an der Luft nachdunkelt und endlich roth wird. Pottasche erzeugt einen pfirsichrothen Niederschlag von basischem Carbonat. Ferrocyankalium bewirkt einen hellgrünen, Ferricyankalium einen rothbraunen, Cyankalium einen bräunlichen und Oxalsäure einen rosenrothen Niederschlag.

Kobaltonitrat (salpetersaures Kobaltoxydul) $Co(NO_3)_2 + 6 H_2O$, MG. = 291,4. Zerfliessliche rothe Krystalle, welche beim Glühen Kobaltoxyd geben.

Kobaltochlorid (Kobaltchlorür) $CoCl_2 + 6 H_2O$, MG. = 238,2 wird durch Auflösen von Kobaltoxydul in Salzsäure erhalten und bildet blassrothe Krystalle. Beim Erwärmen verliert es sein Krystallwasser und geht in das wasserfreie blaue Salz über. Man macht von dieser Eigenschaft Gebrauch bei der sogenannten sympathetischen Tinte, bei Herstellung von Wetterbildern, Wetterblumen u. dergl.

Kobaltosulfat (schwefelsaures Kobaltoxydul) $CoSO_4 + 7 H_2O$, MG. = 281,4 krystallisiert in dunkelrothen mit Eisenvitriol isomorphen Krystallen und bildet gleich diesem mit Alkalisulfaten Doppelsalze. Es wird zur Herstellung von galvanischen Bädern zur Verkobaltung von Kupferdruckplatten verwendet.

Ein solches Bad erhält man durch Auflösen von 15 Thl. Salmiak und 10 Thl. Kobaltosulfat in 1000 Thl. Wasser. Ein ähnliches Bad für Kupferdruckplatten empfahl C. Hitzemann[1]), dasselbe besteht aus 10 Thl. Kobaltsulfat, 25 Thl. Salmiak und 1000 Thl. Wasser. Es wird warm bei 40—50° C. angewendet.

Kobaltosulfid (Kobaltsulfür) CoS, MG. = 91,4, wird durch Schwefelalkalien aus der neutralen Lösung der Kobaltsalze als schwarzer in verdünnten Säuren unlöslicher Niederschlag gefällt.

Durch Glühen von Kobaltsalzen mit Thonerde erhält man eine dunkelblaue Masse: Thenards Blau, Kobaltultramarin. Durch Glühen von Kobaltsalzen mit Zinksalzen erhält man eine grüne Farbe: Grüner Zinnober.

Die Smalte (siehe oben) wird durch Schmelzen von Kobalterzen mit Pottasche und Quarz erhalten, wobei sich die das Kobalt in seinen Erzen begleitenden Metalle Wismuth, Arsen und namentlich Nickel als metallischer Regulus abscheiden; dieser, die „Kobaltspeise", dient als Rohmaterial zur Nickelgewinnung.

Kobaltoxydverbindungen.

Kobaltioxyd (Kobaltoxyd) Co_2O_3, MG. = 166,8, hinterbleibt beim Glühen von Kobaltonitrat als schwarzes Pulver, das beim Glühen an der Luft in das Oxyduloxyd Co_3O_4, bei Weissgluth in Kobaltoxydul CoO übergeht.

Das Hydroxyd $Co(OH)_6$ scheidet sich beim Einleiten von Chlor in die mit Natronlauge versetzte Lösung eines Kobaltosalzes als brauner Niederschlag aus.

Beim Behandeln des Hydroxydes mit konzentrierter Schwefel- oder Salzsäure erhält man stets das betreffende Kobaltosalz.

---

[1]) Eder, Jahrb. f. Photogr. f. 1888, S. 502.

Mit Ammoniak vermag das Kobalt eine Reihe eigenthümlicher Verbindungen zu bilden, in denen es in der Oxydstufe enthalten ist. Die Struktur dieser Verbindungen ist noch nicht völlig aufgeklärt. Es sind dies die Roseokobalt-, Purpureokobalt- und Luteokobalt-Verbindungen.

Die Kobaltisalze sind analog den Ferrisalzen und Manganisalzen lichtempfindlich, insbesondere gilt dies für die organischen Salze. Einige derselben lassen sich zur Herstellung photographischer Kopien verwenden.

Die Gebrüder Lumière[1]) in Lyon stellen zu diesem Behufe durch Fällung eines Kobaltoxydulsalzes mit Natriumsuperoxyd Kobaltoxyhydrat her, dasselbe wird mit warmem Wasser gewaschen, dann gesammelt und mit einer gesättigten Oxalsäurelösung behandelt. Nach einigen Stunden wird die resultierende grüne Lösung zur Sensibilisirung von galatiniertem Papier benutzt. Die Papiere werden im Dunkeln getrocknet und unter einem Negative belichtet. Die Reduktion des Kobaltoxydsalzes geht sehr schnell von statten, das Papier kopiert in Folge dessen viel rascher als eines der gebräuchlichen Silberdruckpapiere.

Man behandelt es mit einer 5 %igen Lösung von rothem Blutlaugensalz in Wasser, wäscht gründlich aus und führt sodann das hellrothe schwache Bild von Kobalteisencyanid mittels Schwefelkaliumlösung, in schwarzes Schwefelkobalt über. Die Abdrücke sind billig herzustellen und sehr beständig.

Nickel.

Symb. = Ni. AG. = 58,7.

Findet sich in der Natur als Nickelglanz ($Ni As_2 Ni S_2$) Kupfernickel (Arsennickel) und neben Kobalt im Meteoreisen. Es hat das spez. Gew. = 8,8 und ist ein weisses, sehr glänzendes, hartes Metall, welches sich hämmern lässt und vom Magnete angezogen wird. Es zeigt einige dem Eisen im Allgemeinen ähnliche Eigenschaften, ist aber gegenüber dem Einflusse von Luft und Feuchtigkeit weit widerstandsfähiger als jenes; von Salz- und Schwefelsäure wird es nur schwer angegriffen, von Salpetersäure leicht gelöst.

Die Verbindungen des Nickels sind vorherrschend Oxydulverbindungen. Das Nickeloxyd $Ni_2 O_3$ bildet keine entsprechenden Salze.

Das metallische Nickel findet in den photomechanischen Druckverfahren Verwendung zur Herstellung von Anoden für galvanische Vernickelung von Druckplatten; insbesondere Zinkclichées werden durch Vernickeln widerstandsfähiger gemacht. Clichées aus reinem Nickel sollen eine ausserordentlich grosse Zahl von Drucken aushalten und deshalb trotz der grösseren Kosten sich bewähren[2]).

Es findet ferner Verwendung zur Herstellung von verschiedenen Gebrauchsgegenständen und von Legierungen z. B. Neusilber (Argentan), welches aus 50 Cu, 25 Zn und 25 Ni besteht, eine weisse Farbe besitzt und zur Herstellung von Blech, Draht u. s. w. verwendet wird.

---

[1]) Photogr. Arch. 1893, S. 218. Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1893, S. 60, und f. 1894, S. 203.

[2]) Papier-Ztg. 1895, S. 2870

Nickeloxydul (Nickelmonoxyd) NiO, MG. = 74,7 entsteht beim Erhitzen des Carbonates oder Nitrates unter Luftabschluss und bildet grauschwarze metallglänzende Körner. Es geht an der Luft erhitzt in Nickeloxyd Ni_2O_3 über.

Aus Nickelsalzlösungen fällt Kalilauge einen hellgrünen Niederschlag von Nickeloxydulhydrat $Ni(OH)_2$, MG. = 92,7, welches in Ammoniak ähnlich dem Cuprohydroxyd mit blauer Farbe löslich ist.

Das Nickeloxydul bildet eine Reihe von Salzen, welche im wasserhältigen Zustande grün, im wasserfreien gelb gefärbt und sehr beständig sind. Zu den löslichen Salzen gehört das Chlorür, Nitrat und Sulfat, während das Carbonat, Phosphat und Borat unlöslich sind. Die Nickelverbindungen geben mit Borax geschmolzen eine röthliche Perle. Die Lösungen der Salze werden von Kalilauge apfelgrün gefällt, dieser Niederschlag von $Ni(OH)_2$ löts sich nicht in überschüssiger Kalilauge, wohl aber in Ammoniak mit blauer Farbe. Kohlensaure Alkalien erzeugen in den Lösungen der Nickelsalze einen hellgrünen Niederschlag von basischem Nickelcarbonat, welcher im Ueberschusse von Ammoniak oder Ammoniumcarbonat mit blauer Farbe löslich ist. Gelbes Blutlaugensalz erzeugt einen hellgrünen, rothes Blutlaugensalz einen lichtbraunen Niederschlag.

Nickelchlorür (Chlornickel) $NiCl_2 + 6H_2O$, MG. = 237,5, entsteht, wenn Nickel in Salpeter-Salzsäure gelöst wird. Grüne Krystalle, welche beim Erhitzen Wasser verlieren und gelb werden. Eine Lösung von 1 Thl. Nickelchlorür in 10 Thle. Wasser kann zum Grünfärben von mit dem Bleiverstärker behandelten Bromsilbergelatinebildern dienen, ferner können solche Lösungen als Lichtfilter für mikrophotographische Zwecke verwendet werden.

Nickeljodür (Jodnickel) NiJ_2, MG. = 311,7, entsteht, wenn Nickelpulver im Joddampfe erhitzt wird, — glänzende schwarzgrüne Blättchen, in Wasser mit grüner Farbe löslich.

Nickelsulfat (schwefelsaures Nickeloxydul) $NiSO_4 + 7H_2O$, MG. = 280,7. Durch Lösen von Nickel in salpetersäurehältiger Schwefelsäure und Krystallisierenlassen wird es in Form dunkelgrüner Krystalle erhalten, welche in Alkohol unlöslich sind, sich in Wasser aber leicht mit grüner Farblösen und beim Erhitzen ihr Krystallwasser verlieren.

Mit Alkalisulfaten erhält man aus wässerigen Lösungen grüne Doppelsalze, welche der Formel $NiSO_4 \cdot \overset{I}{M}SO_4 + 6H_2O$ entsprechen.

Gegen überschüssiges Ammoniak verhält sich eine Nickelsulfatlösung ähnlich wie eine Cuprosulfatlösung; man erhält eine blaue Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydulammoniak $NiSO_4 \cdot 2NH_3$, welche beim Verdunstenlassen dunkelblaue Krystalle liefert.

Das Nickelsulfat, wird ebenso wie die Doppelsalze zu galvanoplastischen Zwecken verwendet.

Für Zinkclichées eignet sich nach Volkmer[1]) folgendes Vernicklungsbad: Nickelsulfat 5 Thl., Salmiak $1-1^1/_2$ Thl. und Wasser 45 Thl.

Nickelsulfür NiS, MG. = 90,7, wird aus den Lösungen der Nickelsalze durch Schwefelammonium als schwarzbrauner Niederschlag gefällt.

Gruppe des Chrom.

Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran.

Chrom.

Symb. = Cr. AG. = 52,0.

Das Chrom ist in der Natur nicht sehr verbreitet; das wichtigste Erz zur Gewinnung von Chrompräparaten ist der Chromeisenstein $Cr_2O_3 \cdot FeO$. Die Verbindungen des Chroms sind gefärbt und finden daher auch vielfach als Farbmaterialien Verwendung. Das Metall wird durch Glühen eines Gemenges von Chromchlorid mit Natrium als graues krystallinisches Pulver erhalten, welches sehr hart und spröde ist und vom Magnet angezogen wird. Der Schmelzpunkt des Chroms ist ein höherer als jener des Platins, sein spez. Gewicht = 5,9.

Mit Sauerstoff verbindet es sich in mehreren Verhältnissen, von diesen Verbindungen sind das Monoxyd, CrO und das Sesquioxyd Cr_2O_3, Basen, welche den Oxyden des Eisens entsprechen und wie diese sich untereinander zu einem Oxyduloxyd Cr_3O_4 verbinden.

Das Chromtrioxyd CrO_3 ist das Anhydrid einer Säure, der Chromsäure, welche gefärbte Salze bildet.

Chromoverbindungen.

Die Verbindungen dieser Reihe sind, da dieselben mit Begierde Sauerstoff aufnehmen und in Chromiverbindungen übergehen nur wenig bekannt. Die Chromosalze (Chromoxydulsalze) haben eine weisse, blaue oder rothe Farbe, sind wenig oder gar nicht löslich und wirken als kräftige Reduktionsmittel. Sie werden aus ihren Lösungen durch Kalilauge als braunes Chromohydroxyd gefällt. Ammoniak giebt einen blauen Niederschlag, welcher an der Luft rasch grün wird. Schwefelkalium fällt schwarzes Chromosulfid, gelbes Blutlaugensalz giebt einen hellgrünen Niederschlag.

Chromochlorid $CrCl_2$ oder Cr_2Cl_4, MG. = 122,8 (resp. 245,6), wird durch Ueberleiten von Wasserstoff über erwärmtes Chromichlorid erhalten. Weisse Masse, in Wasser mit blauer Farbe löslich.

Wenn man zu einer Lösung von Chromochlorid Kalilauge setzt, fällt ein gelber Niederschlag von Chromohydroxyd $Cr(OH)_2$ heraus, welches sich leicht oxydiert und beim Erhitzen im Chromoxyd, Wasserstoff und

---

[1]) Eders Jahrb. f. 1891, S. 278.

Wasser zerfällt. Schwefelammonium fällt aus Chromsalzlösungen schwarzes Chromosulfid (Chromsulfür) CrS.

Chromiverbindungen.

Ammoniak fällt aus der Lösung eines Chromisalzes grünes Chromihydroxyd $Cr_2(OH)_6$, welches beim Erhitzen unter Wasserverlust in Chromioxyd (Chromoxyd, Chromsesquioxyd) Cr_2O_3, MG. = 152, übergeht. Dasselbe bildet ein grünes, in Wasser unlösliches Pulver, welches die Eigenschaft besitzt, Glasflüsse, denen es zugesetzt wird, grün zu färben und deshalb zum Färben des Glases und in der Porzellanmalerei Verwendung findet. Ein Gemenge von Chromioxyd und Hydroxyd $Cr_2O_3 + Cr_2(OH)_6$ erhält man, wenn man Kaliumdichromat mit Bortrioxyd gemengt glüht und die Masse mit Wasser auslaugt, als prachtvoll feurig grünes Pulver, welches unter dem Namen Chromgrün (Guignets Grün) an Stelle des giftigen Schweinfurter Grüns als Maler- und Druckfarbe verwendet wird. Das Chromgrün kann durch Einführung von Thonerde beliebig nüanciert werden. Armendon stellt Chromgrün durch Erhitzen eines Gemenges von krystallisiertem Ammoniumphosphat und Kaliumdichromat auf 200° C. und Auslaugen der Masse mit Wasser dar.

Die Chromisalze (Chromoxydsalze) haben eine grüne oder violette Farbe. Die konzentrierten Lösungen derselben sind entweder tiefroth oder grün gefärbt. Die löslichen Chromisalze reagieren sauer und besitzen einen herben zusammenziehenden Geschmack.

Kalilauge fällt aus den Lösungen der Chromisalze blaugrünes Chromihydroxyd, welches im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist, sich aber beim Erhitzen der grünen Lösung wiederum abscheidet; desgleichen wird es aus der alkalischen Lösung auf Zusatz von Chlorammonium ausgeschieden, durch Bleisuperoxyd aber in Chromsäure verwandelt; auf Zusatz von Essigsäure bis zur neutralen Reaktion entsteht sodann ein gelber Niederschlag von Bleichromat. Ammoniak fällt Chromisalzlösungen und giebt einen im Ueberschusse des Fällungsmittels mit rother Farbe löslichen Niederschlag, welcher beim Erhitzen wieder ausgeschieden wird.

Chromichlorid Cr_2Cl_6, MG. = 316,4, wird dargestellt durch Ueberleiten von Chlor über ein glühendes Gemenge von Cr_2O_3 und Kohle. Violette in Wasser schwer lösliche schuppenförmige Krystalle.

Chromisulfat (schwefelsaures Chromoxyd) $Cr_2(SO_4)_3$, MG. = 392, erhält man durch Auflösen des Hydroxydes in Schwefelsäure, es krystallisiert in kleinen blauvioletten Octaedern, welche sich in Wasser leicht lösen. Die Lösung wird beim Erhitzen grün, indem ein basisches Salz und freie Säure entstehen. Bei längerem Stehen geht die grüne Farbe wieder in die normale violette der Lösung über. Aehnlich verhalten sich auch andere Chromisalze.

Mit den Alkalisulfaten bildet das Chromisulfat Doppelsalze, die Chromalaune, von denen der Kaliumchromalaun (Chromalaun) $Cr_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 + 24H_2O$, MG. = 998, in der Photographie und den photomechanischen Druckverfahren Verwendung findet.

Derselde wird dargestellt, indem man eine Schwefelsäure enthaltende Lösung von Kaliumdichromat mit Alkohol versetzt, dabei färbt sich die Flüssigkeit grün, der Alkohol wird oxydiert und man erhält beim Eindampfen und Stehenlassen der Lösung dunkelviolette Octaeder von Chromalaun, welche in Wasser im Verhältnisse von 1 : 7 löslich sind.

Chromalaun wirkt auf Gelatine stark gerbend ein und findet deshalb in der Chromatphotographie, sowie zum Härten von Emulsionen Anwendung. (Ein halbes Prozent des Gewichtes an Gelatine erhöht den Schmelzpunkt einer Emulsion um 7^0 — Burton). Gelatine-Chromalaunlösung wird als Unterguss für Gelatineplatten, um das Kräuseln zu verhindern, verwendet.

H. W. Vogel empfiehlt zu diesem Zwecke Gelatine 1 Thl. in Wasser 300 Thle. zu lösen und die filtrierte warme Lösung mit Chromalaunlösung (1 : 50) 5 Thle. zu versetzen. Ein Zusatz von etwas Carbolsäure macht die Lösung wochenlang haltbar. Berold[1]) beschreibt ein Verfahren mit Chromalaun zum Ablösen der Schichte von Gelatinenegativen, für welchen Zweck jedoch das einfachere und sicherer arbeitende Verfahren mit Formaldehyd (siehe dieses) vorzuziehen ist.

Der Chromalaun des Handels enthält häufig Schwefelsäure, was seiner Verwendung zum genannten Zwecke hinderlich ist. Man bereitet sich nach Burton[2]) eine für photographische Zwecke geeignete Chromalaunlösung, wenn man 5 Thle. Chromalaun in 100 Thlen. Wasser löst, Ammoniak bis zur Neutralisation zufügt und filtriert. Spiller[3]) pulverisiert den Chromalaun und wäscht mit Alkohol, welcher die freie Schwefelsäure in Lösung bringt.

Chromsäureverbindungen.

Wird Chromoxyd mit Salpeter und Pottasche geschmolzen, so erhält man eine gelbe Schmelze, welche sich in Wasser zu einer gelben Flüssigkeit löst und Kaliumchromat enthält.

Die den Chromaten zu Grunde liegende Säure, die Chromsäure H_2CrO_4, ist nur in wässeriger Lösung bekannt, da sie ähnlich der Kohlensäure beim Ausscheiden sogleich in Wasser und das Anhydrid CrO_3 zerfällt. Die Chromsäure bildet keine sauren Salze, wohl aber ausser den normalen Salzen $\overset{II}{M}CrO_4$ noch Polychromate, welche sich von den Polychromsäuren ableiten, die im freien Zustande nicht existieren, aber durch Kondensation mehrerer Chromsäuremoleküle entstanden gedacht werden können.

K_2CrO_3 (Kaliumchromat) $K_2Cr_2O_7$ (Kaliumdichromat) $K_2Cr_3O_{10}$ (Kaliumtrichromat) u. s. w.

Die Chromate sind zumeist gelb oder orange gefärbt; in Wasser sind nur wenige löslich, beim Glühen werden sie zersetzt. Aus den Lösungen der Chromate in Wasser fällen Bleisalze einen gelben Niederschlag von Bleichromat, welcher in Kalilauge löslich ist und durch Säuren

[1]) Photogr. Mitthl. Bd. 31 1895, S. 305.
[2]) Photogr. Arch. 1888, S. 155.
[3]) Photogr. News 1888, S. 314.

aus dieser Lösung wieder ausgeschieden wird. Silbernitrat fällt rothes Silberchromat und Quecksilbernitrat ziegelrothes Mercurochromat. Eine charakteristische Reaktion auf die Gegenwart von Chromsäure ist folgende: giebt man zu einer verdünnten sauren Wasserstoffsuperoxydlösung etwas Aether und die zu prüfende Lösung, so tritt bei Gegenwart von Chromaten eine Blaufärbung des Aethers in Folge Bildung von Ueberchromsäure ein.

Die Chromsäure bildet Chloranhydride, z. B. das Chromylchlorid (Chromoxychlorid) CrO_2Cl_2, MG. = 154,8, welches beim Erhitzen von Kaliumdichromat mit Kochsalz und Schwefelsäure entsteht. Dieser Körper stellt eine blutrothe Flüssigkeit dar, welche an der Luft stark raucht. Durch Ueberleiten von Wasserstoff über das erwärmte Präparat und Verbrennen des mit den Dämpfen geschwängerten Wasserstoffgases mit Sauerstoff im Linnemann'schen Gebläse erhält man ein sehr aktinisches weisses Licht (Chromchloridlicht von Monckhoven).

Chromtrioxyd (Chromsäureanhydrid) CrO_3, MG. = 100 wird dargestellt, indem man 300 g Kaliumdichromat mit 500 ccm Wasser und 420 ccm konzentrierter Schwefelsäure erwärmt bis dasselbe gelöst ist und nun langsam abkühlen lässt. Nach Verlauf einiger Stunden kann das auskrystallisierte Kaliumdisulfat von der Mutterlauge getrennt werden; man wäscht mit sehr wenig Wasser nach, dampft etwas ein und setzt dann dem Filtrate bei 80—90° C. 100 ccm Schwefelsäure und soviel Wasser zu, dass das ausgeschiedene Chromtrioxyd eben wieder gelöst wird. Man lässt 10—12 Stunden stehen, giesst die Mutterlauge von den Chromtrioxydkrystallen ab, dampft von neuem ein u. s. w. Das Chromtrioxyd wird auf eine poröse Thonplatte gebracht, zuletzt mit reiner Salpetersäure gewaschen und in einer Porzellanschale getrocknet.

Das Chromtrioxyd bildet dunkelcarminrothe, lange nadelförmige Krystalle, welche sich leicht in Wasser und verdünntem Alkohol, Aether, Essigsäure, Schwefel- und Salpetersäure lösen. Chromtrioxyd wird beim Erhitzen auf 250° C. dunkel gefärbt, indem es sich unter Sauerstoffabgabe in Cr_2O_3 verwandelt:

$$2\,CrO_3 = Cr_2O_3 + O_3.$$

Es wirkt stark oxydierend und zerstört organische Stoffe. Mit starkem Alkohol übergossen verpufft es, mit Salzsäure giebt es Chlor, mit Schwefelsäure erhitzt wird Sauerstoff frei. Auf 300° an der Luft erhitzt entsteht das Chromsuperoxyd Cr_5O_9, blauviolette säulenförmige Krystalle, welche stark magnetisch sind und mit Aetzkali geschmolzen Chromsäure und Chromoxyd geben.

Die Chromsäure besitzt die Eigenschaft Leim auch im Dunklen unlöslich zu machen. Sie wird in wässeriger Lösung (1 : 20) als Aetzflüssigkeit in der Zinkotypie angewendet, dient ferner als Zusatz zur Präparationsflüssigkeit bei verschiedenen Chromatkopierprozessen, insbesondere im Kupferemailverfahren, wo sie sehr vortheilhaft wirkt, endlich bei Herstellung hart kopierender Aristo- und Celloidinpapiere. (Valenta)[1]).

[1]) Photogr. Corresp. 1895, S. 378 und 1897, S. 436.

Die Eigenschaft der Chromsäure, fein vertheiltes Silber anzugreifen, während Bromsilber intakt bleibt, kann zur Herstellung von verkehrten Duplikatnegativen benutzt werden[1]). Zu diesem Behufe wird das entwickelte, nicht fixierte Bromsilberbild mit Chromsäurelösung (1 Thl. Kaliumdichromat, 5 Thle. Salpetersäure, 100 Thle. Wasser) behandelt, gewaschen, dann mit einer 2 %igen Ammoniaklösung, welche 2 % Bromammonium enthält, behandelt, abermals gewaschen, belichtet und mittels Oxalatentwickler das Bild hervorgerufen resp. geschwärzt.

Kaliumchromat (einfach chromsaures Kali, gelbes chromsaures Kali) K_2CrO_4, MG. = 194, wird dargestellt, wenn man eine Lösung von Kaliumdichromat, $K_2Cr_2O_7$ mit Pottasche neutralisiert und zur Krystallisation eindampft. Citronengelbe Krystalle, in Wasser leicht mit gelber Farbe löslich (100 Thle. Wasser lösen bei 10° 60,92 Thle., bei 50° 69 und bei 100° 79,1 Thle.), in Alkohol unlöslich. Die wässerige Lösung reagiert alkalisch und wird beim Verdampfen theilweise zersetzt. Zusatz von Säuren bewirkt das Entstehen von Dichromat.

Kaliumdichromat (Kaliumbichromat, doppelt chromsaures Kali, rothes chromsaures Kali) $K_2Cr_2O_7$, MG. = 294, wird im Grossen dargestellt, indem man den gepulverten Chromeisenstein mit gebranntem Kalk in Flammenöfen glüht. Das hierbei entstehende Calciumchromat wird mit verdünnter Schwefelsäure ausgelaugt, wobei es in Calciumdichromat übergeht, welches durch Versetzen mit den nöthigen Mengen Pottasche in Kaliumdichromat übergeführt wird.

Grosse orangerothe Krystalle, welche sich in Wasser mit orangegelber Farbe lösen, (100 Thle Wasser lösen bei 10° 8,5 Thle., bei 20° ca. 10 Thle. und bei 100°C. 102 Thle.), die Lösung reagiert sauer. Kaliumdichromat ist in Alkohol unlöslich. Die wässerige Lösung ist giftig und wirkt ätzend.

Beim Erhitzen schmilzt es unverändert, erst bei sehr hoher Temperatur zersetzt es sich in Kaliumchromat, Chromoxyd und Sauerstoff. Mit Schwefelsäure erwärmt entweicht Sauerstoff und es entsteht Chromalaun. Mit Kochsalz und rauchender Schwefelsäure wird Chromylchlorid (siehe S. 147), welches mit Wasser Chromtrioxyd und H Cl liefert, gebildet.

Erhitzt man Kaliumdichromat (3 Thle.) kurze Zeit mit Salzsäure (4 Thl.), so krystallisiert beim Erkalten das Kalisalz der Chlorchromsäure $CrO_2<^{Cl}_{OH}$ in rothen flachen Krystallen aus.

Beim Auflösen von Kaliumdichromat in Salpetersäure entstehen Kaliumtrichromat und Kaliumtetrachromat.

Das Kaliumdichromat findet ebenso wie das Natrium- und Ammoniumdichromat Verwendung in ber Chromatphotographie (siehe unten), es dient ferner zur Zerstörung des Schleiers bei Gelatineemulsionstrockenplatten. Die schleierigen Platten werden in einer Lösung von 1 Thl. Kaliumdichromat, 100—150 Thle. Wasser und 3 Thle. Salzsäure oder Schwefelsäure gebadet, gewaschen und getrocknet, durch welche Behandlung sie zwar schleierfrei, jedoch sehr unempfindlich werden Eder[2]).

[1]) Eders Handb. d. Photogr. III. Thl. 1890, S. 387.
[2]) Handb. d. Photogr. III. Thl. 1890, S. 49.

In Bromsilbergelatineemulsionen erhöht es die Klarheit drückt aber meistens die Empfindlichkeit. Eder empfiehlt als Zusatz zur fertigen Emulsion behufs Erlangung klar arbeitender Platten auf je 500 ccm 16 Tropfen einer Lösung von 1 Thl. Kaliumdichromat, 1 Thl. Kaliumbromid, 150 Thle. Wasser und 7 Thle. Schwefelsäure. In Chlorsilbergelatineemulsionen mit überschüssigem Silbernitrat wirkt es derartig, dass bei den mittels solchen Emulsionen hergestellten Kopierpapieren die Empfindlichkeit gedrückt resp. die Kopierzeit verlängert, und zugleich die Gradation wesentlich verkürzt wird. Valenta[1]). Es dient auch zur Herstellung einer durchsichtigen biegsamen Unterlage für Bromsilbergelatineemulsion „Vergarafilms" (belichtete Chromatschichten, welche mittels verdünnter Schwefelsäure gebleicht wurden) D. R. P. Nr. 41,390, vom 30. April 1887.

Durch Behandeln des Silberbildes mit einer Mischung von Kaliumdichromat (1), Salzsäure (3), Alaun (5) und Wasser (100—150) kann dasselbe vollständig gebleicht werden. Wäscht man nun gut aus und behandelt bei Tageslicht mit einem verdünnten Entwickler, so kann man die Entwicklung im geeigneten Momente unterbrechen und das Bild fixieren. Auf diese Art ist es möglich, zu harte Negative auszugleichen. Eder[2]).

Natriumchromat (chromsaures Natron) $Na_2CrO_4 + 10 H_2O$, MG. = 342. Ist leichter in Wasser löslich und krystallisiert daher schwerer als das Kochsalz, mit dem es viele Aehnlichkeit hat.

Natriumdichromat (Natriumbichromat, dopppelt chromsaures Natron) $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2 H_2O$, MG. = 298, krystallisiert in dünnen orangerothen Prismen; es ist sehr leicht in Wasser löslich und findet in der Chromatphotographie, sowie in den photomechanischen Druckverfahren an Stelle des Kalium- und Ammoniumsalzes Verwendung, wo es sich um die Herstellung starker Bichromatlösungen handelt.

Das Salz wird heute in sehr reinem Zustande in den Handel gebracht und Husnik empfiehlt es für sämmtliche Verfahren, wo Chromsalze zur Verwendung kommen.

Ammoniumchromat (chromsaures Ammonium) $(NH_4)_2CrO_4$, MG. = 152. Gelbe, in Wasser leicht lösliche, luftbeständige nadelförmige Krystalle, welche beim Stehen an der Luft Ammoniak abgeben. Erhitzt verbrennt es unter Hinterlassung von Chromoxyd. Die Lösung reagiert alkalisch und greift die Gelatineschichten an.

Ammoniumdichromat (Ammoniumbichromat, doppeltchromsaures Ammonium) $(NH_4)_2Cr_2O_7$, MG. = 252, bildet gelbrothe luftbeständige Krystalle, welche beim Erhitzen unter Feuererscheinung in Stickstoff, Chromoxyd und Wasser zerfallen. Das Salz ist in 4 Thln. Wasser löslich. Bei der Belichtung von Ammoniumdichromat und Gegenwart organischer Substanzen entsteht Cr_2O_3 und Ammoniumchromat, welches in Verbindung mit Gelatine ebenso lichtempfindlich als das Dichromat ist und in Chromoxyd übergeht, während Ammoniak entweicht. Das Ammoniumdichromat findet mehrfach Anwendung in der Chromatphotographie. (Siehe diese).

---

[1]) S. l. C.
[2]) Handb. d. Photogr. III. Thl. 1890, S. 329.

E. Valenta[1]) empfiehlt Ammoniumdichromat als Zusatz zu Chlorsilberkollodionemulsion. H. Wade[2]) verwendet es bei Herstellung von Salzpapier, um dasselbe brillanter kopieren zu machen. G. H. Moss empfiehlt es zu dem gleichen Zwecke[3]) und A. Lainer verwendete Chromatzusätze im gleichen Sinne bei der Präparation von Platinpapier[4]). Mischungen von Chromatlösungen (Ammoniumdichromat, Kaliumdichromat) mit Fixiernatron geben sehr gute Abschwächer für Papierbilder (Pabst).[5])

Kaliumammoniumchromat $K_2 Cr O_4 \cdot (NH_4)_2 Cr O_4$ wird in Form gelber, leicht löslicher, nadelförmiger Krystalle erhalten, wenn man eine mit Ammoniak gesättigte Lösung von Kaliumdichromat stark abkühlt. Es giebt in der Wärme leicht Ammoniak ab und verliert selbst bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak.

Lösungen von Kaliumdichromat, welche mit so viel Ammoniak versetzt wurden, dass sie eine lichtgelbe Farbe zeigen, enthalten das Doppelsalz und reagieren stark alkalisch; sie werden zum Sensibilisieren des photographischen Umdruckpapieres verwendet. Für Pigmentdruck ist Kaliumammoniumchromat nicht verwendbar, da es in Folge alkalischer Reaktion der Lösung dünne Gelatineschichten angreift und das Bild körnig und rauh macht, ein geringer Zusatz von Ammoniak zur Kaliumdichromatlösung wirkt aber auch hier günstig.

In der Chromatphotographie wurden ferner versucht zu verwenden Lithiumammoniumchromat und Magnesiumammoniumchromat, das erstere hat gar keine Vortheile vor dem Kaliumdoppelsalz, das letztere giebt das Ammoniak weniger leicht ab.

Kaliumchromatchlorid (chromsaures Chlorkalium) $Cr O_2 O K Cl$, MG. = 174,4, bildet rothe flache Prismen, welche sich in Wasser lösen. Mit Gelatine zersetzt es sich rasch unter Bildung von Chromoxyd.

Von den Chromaten der Erdalkalimetalle ist das Calciumdichromat $Ca Cr_2 O_7 + 3 H_2 O$, welches in kleinen gelbrothen Schuppen krystallisiert, und das Calciumchromat $Ca Cr O_4 + 2 H_2 O$ zu erwähnen. Eine Lösung von Calciumdichromat dient bei Herstellung von Chlorchromocitratemulsionen (Valenta a. a. O.). Das in Wasser unlösliche wasserfreie Calciumchromat und das Bariumsalz (Steinbühlergelb, gelbes Ultramarin) werden als Pigmentfarben verwendet.

Die Chromate der Schwermetalle sind fast alle in Wasser schwer löslich oder unlöslich. Sie dienen zum Theile als wichtige Pigmentfarben.

Zinkchromat (chromsaures Zink) $Zn Cr O_4$, MG. = 181,1, wird als gelber Niederschlag durch Fällen eines Zinksalzes mit Kaliumchromat erhalten. Es dient im reinen Zustande oder mit Schwerspathpulver, Talk, Zinkweiss, Bleiweiss u. s. w. versetzt als Maler- und Druck-

[1]) Photogr. Corresp. 1895. S. 378.
[2]) Photogr. News April 1895, S. 253.
[3]) Brit. Journ. of Photogr. 1895, S. 507.
[4]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1895, S. 287.
[5]) Phot. Corresp. 1895. S. 384.

farbe. Das basische Salz $2\,Zn_2(OH)_2\,CrO_4 + H_2O$ führt als Farbe den Namen Zinkgelb.

Cadmiumchromat, und zwar ein basisches Salz von der Zusammensetzung $Cd_3(OH)_2\,CrO_4$ dient als gelbe Druckfarbe.

Bleichromat (chromsaures Blei, Chromblei, Chromgelb) $PbCrO_4$, MG. = 322,4. Wird aus der Lösung eines Bleisalzes durch Kaliumchromat als gelber, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag, welcher sich in Kalilauge leicht löst, gefällt. Sowohl dieses als auch ein basisches Bleichromat (Chromorange) werden als Maler- und Druckfarben verwendet. Eine Mischung von Chromgelb mit Pariser Blau wird unter dem Namen Permanentgrün als Druckfarbe in der Chromolithographie benutzt. Chromgelb und Zinnober geben gemischt eine orange Druckfarbe, welche mit dem Namen Aurora bezeichnet wird. Chromgelb und Chromorange werden häufig mit Schwerspath, Bleisulfat, Gyps, Kreide u. s. w. verfälscht und durch gleichzeitigen Zusatz von Theerfarbstoffen resp. deren Farblacken geschönt.

Bleidichromat $PbCr_2O_7$, wie es durch Behandeln von Bleichromat mit Chromsäure erhalten wird, bildet ziegelrothe feine Nadeln. Das als Druckfarbe dienende Chromroth (Chromzinnober) wird durch Eintragen von Bleichromat in schmelzenden Salpeter erhalten.

Zur Nachweisung einer Verfälschung genügt es für die Praxis bei Untersuchung von Chromroth oder Chromgelb resp. Chromorange festzustellen, dass das fragliche Präparat weder Schwerspath noch Gyps, Kreide oder Bleisulfat enthält,[1]) welche erstere Produkte beim Behandeln mit Kalilauge zurückbleiben, während Bleisulfat durch Kochen mit Na_2CO_3, und Prüfen der Flüssigkeit mit Bariumchlorid auf Schwefelsäure ermittelt werden kann, und dass es nicht „geschönt" wurde. Zu letzterem Zwecke wird eine Probe mit Wasser, eine andere mit Wasser, welches einige Tropfen Ammoniak enthält, und eine weitere mit Alkohol geschüttelt. Dabei darf keinerlei lebhafte Färbung der Flüssigkeiten auftreten, Rothfärbung und Fluoreszenz beim Behandeln mit verdünnten Ammoniak und mit Alkohol deuten auf Anwesenheit von Fluoresceïnderivaten (Eosin, Erythrosin u. s. w.).

Zum Nachweise von Chromgelb in Papieren tränkt man dieselben mit Alkohol von 90 % und setzt nach dem Abgiessen des Alkoholüberschusses einige Tropfen HNO_3 zu. Gegenwart von Bleichromat giebt sich durch Aldehydgeruch und Grünfärbung des Papieres (Cr_2O_3) kund. Blei kann nach dem Verdünnen mit Wasser in der Nitratlösung mit Jodkalium nachgewiesen werden. (J. Wolf)[2]).

Wir haben bisher bereits eine grössere Anzahl von Pigmentfarbstoffen kennen gelernt, welche zu Druckzwecken Verwendung finden. Da es für denjenigen, welcher sich mit den verschiedenen photomechanischen Reproduktionsverfahren und insbesondere mit Farbendruck beschäftigt, von Interesse sein dürfte, das Verhalten der gebräuchlichen Mineralfarben gegen einige Reagentien zu kennen, wodurch eine einfache Unterscheidung und Erkennung ermöglicht wird, gebe ich in folgenden Tabellen eine Uebersicht über die gebräuchlichsten mineralischen Pigmentfarben wieder.

---

[1]) H. Amsel, Zschrft. f. angew. Chem. 1896, S. 614—618.
[2]) Rev. intern. falsific Bd. 10. S. 134—135.

I. Weisse Farben.[1])

Name	Salzsäure	Salpetersäure	Natronlauge	Ammoniak	Glühen
1. Bleiweiss, g. [2]) $2PbCO^3, Pb(OH)^2$	heiss lösl., Entwicklung von CO^2, kalt N. von $PbCl^2$	lösl., CO^2-Entwicklung	lösl.	—	gelb; auf Kohle met. Pb
2. Zinkweiss ZnO	lösl.	lösl.	lösl.	lösl.	gelb; kalt weiss
3. Schwerspath, Blanc fixe $BaSO^4$	—	—	—	—	mit Kohle: BaS, dann mit HCl befeuchtet: H^2S
4. Kreide $CaCO^3$	lösl., CO^2-Entw.	lösl. CO^2-Entwicklung	—	—	weiss; CaO löscht sich mit H^2O, alkal. Reaktion
5. Gyps $CaSO^4$	etwas l.	etwas l.	—	—	mit Kohle: CaS

II. Gelbe Farben.

Name	Salzsäure	Salpetersäure	Natronlauge	Ammoniak	Glühen
1. Chromgelb, Chromorange, g. $PbCrO^3$	l. grün, weisser N. in viel heissem Wasser l.	entfärbt	orange	l. gelb, weisser Rückstand	rothbraune Schmelze; mit Kohle: Pb
2. Gelbes Ultramarin $BaCrO^4$	l., mit H^2SO^4 weisser N.	l.	—	—	färbt Redukt.-Flamme grün
3. Casseler Gelb, g. $3PbO, PbCl^2$	l. gelb, weisser Rückstand	l. weisser N. $PbCl^2$	l.	—	weiss, mit Kohle: Pb
4. Gelber Ocker, Thon + Fe^2O^3	l. gelb, weisser Rückstand	l. gelb, weisser Rückstand	—	—	braunroth
5. Operment, Rauschgelb, g. As^2S^3	—	—	l., mit Säure gelber N.	theilw. l.	weisse Dämpfe, Knoblauchgeruch
6. Neapelgelb, g. $PbSb^2O^6$	wird orange, gelb, dann weiss	l., weisser N.	orange	—	weisse Dämpfe mit Kohle: Sb
7. Massicot, Glätte, g. PbO	weisser N.	l.	heiss l.	—	gelb, mit Kohle: Pb

III. Rothe Farben.

Name	Salzsäure	Salpetersäure	Natronlauge	Ammoniak	Glühen
1. Mennige, g. $PbO + Pb^2O^3$	wird weiss, Entwicklung von Cl.	brauner N., mit Zucker l.	—	—	gelb, mit Kohle: Pb

[1]) Chemiker-Kalender von Biedermann 1888.
[2]) g. bedeutet giftig.

Name	Salzsäure	Salpetersäure	Natronlauge	Ammoniak	Glühen
2. Chromroth, g. $PbCrO^4$, $Pb(OH)^2$	l. grün, weisser N.	wird gelb	l. gelb, weisser Rückstand	—	rothbraune Schmelze, mit Kohle: Pb
3. Zinnober, g. HgS	—	—	wird gelblich	—	flüchtig, Entwicklung von SO^2
4. Englisch Roth Fe^2O^3	langsam l., gelb	l. gelb	—	—	dunkelbraun
5. Spiesglanzzinnober $Sb^6S^3O^6$	l. Rückstand von gelbem Sb^2S^3	—	leicht zers.	zers.	weisse Dämpfe, mit Kohle: Sb

IV. Grüne Farben.

1. Grünerde, Eisenoxyduloxyd-Silicat m. Kali u. Magnesia	heiss l., dunkelgelb	heiss l., braun	—	—	braunroth
2. Guignet's Grün $Cr^2O^3 + Cr^2(OH)^6$	langsam l., grün	—	—	—	grün bis schwarz
3. Grünes Ultramarin	entfärbt, Entwicklung von H^2S	—	—	—	bei Weissgluth rothbraun
4. Permanentgrün, g. (Mischung von Berliner Blau und Chromgelb)	l. grünblau, weisser N.	entfärbt beim Kochen	gelb	—	brauner Rückstand, mit Kohle: Pb
5. Bremer Grün, Braunschweiger Grün, Berggrün, g. $CuCO^3 + xCu(OH)^2$	l. gelbgrün, oft weisser N.	l. blau	schwarz beim Kochen	lösl. blau	schwarzer Rückst., Grüne Flammenfärbung. Aus den sauren Lösungen scheidet Eisen Cu ab.
6. Grünspan, g. $Cu(C^2H^3O^2)^2$, H^2O	l. gelbgrün	l. blau	schwarz beim Kochen	lösl. blau	
7. Scheele'sches Grün, g. $CuHAsO^3$ / 8. Schweinfurter Grün, g. $CuAsO^3$, $Cu(C^2H^3O^2)$	l. gelbgrün	l.	bläulich, beim Erhitzen roth bis gelb	l. tiefblau	schwarze Schmelze mit Kohle Knoblauchriechende Dämpfe
9. Mineralgrün, g. $CuCO^3$	l. gelb, CO^2-Entwickelung	l. blau-CO^2-Entwickelung	schwarz beim Erhitzen	blau	braun
10. Rinmann's Grün, grüner Zinnober CoO, ZnO	—	l. grün	—	—	—
11. Mangan-Grün $BaMnO^4$	l.	l.	—	—	—

V. Blaue Farben.

Name	Salzsäure	Salpetersäure	Natronlauge	Ammoniak	Glühen
1. Bergblau, g. $2\,CuCO^3$, $Cu(OH)^2$	l. grüngelb CO^2-Entwicklung	l.	schwarz beim Erwärmen	l. blau	schwarz, grüne Flammenfärbung
2. Smalte (Kalium-Cobalto-Silicat)	heiss l. gelb	—	—	—	blau
3. Thenards Blau CoO, Al^2O^3	—	—	—	—	—
4. Ultramarin SiO^2, Al^2O^3, Na^2O, S.	entfärbt, H^2S-Entwicklung	—	—	—	wird heller blau
VI. Violette Farben.					
1. Ultramarinviolett	entfärbt, H^2S-Entwicklung	—	—	—	blau
VII. Braune Farben.					
1. Kölnische Erde, Köln. Umbra (erdige Braunkohle)	—	—	etwas l. schwarz, braun	—	weisse oder braune Asche
2. Manganbraun Bister $MnO, Mn^2O^3, 3H^2O$	lösl. Entwicklung von Cl	l. rosa	—	—	schwarz
3. Umbra, echte $Fe^2(OH)^6$, $Mn^2(OH)^6$, Thon	theilw. l. gelb	theilw. l.	—	—	braunroth
VIII. Schwarze Farben.					
1. Beinschwarz	löst Ca-Phosphat	löst Ca-Phosphat	—	—	weiss
2. Russ, Druckerschwärze	—	—	—	—	verbrennt ohne Asche
3. Graphit C	—	—	—	—	sehr schwer verbrennlich

Mercurochromat (chromsaures Quecksilberoxydul) Hg_2CrO_4, MG. = 516. Wird als ziegelrother Niederschlag durch Fällen einer Mercuronitratlösung mit Kaliumchromatlösung erhalten. Es ist bei Gegenwart von organischen Substanzen lichtempfindlich. Kopp verwendet eine Lösung von Mercurochromat bei Herstellung seiner Photographien in natürlichen Farben.

Silberchromat (chromsaures Silber) Ag_2CrO_4, MG. = 331, entsteht, wenn zu einer konzentrierten Silbernitratlösung eine verdünnte Kaliumchromatlösung gesetzt wird. Rother Niederschlag; a

einer kochenden Lösung von Silberoxyd in Kaliumdichromatlösung wird es in Form feiner kirschrother Nadeln erhalten. Es ist unlöslich in Wasser; in den Chromaten der Alkalimetalle, in Ammoniak und in heisser Salpetersäure ist es löslich.

Silberdichromat (bichromsaures Silber) $Ag_2Cr_2O_7$, M.G. = 431,9, wird aus Silbernitratlösung durch Lösungen von Bichromaten gefällt und bildet sich auch wenn schwefelsäurehältige Chromsäurelösung auf Silber einwirkt. Dunkelrothe, nur wenig in Wasser lösliche Krystalle, welche durch Kochen in wässeriger Lösung zersetzt werden.

Findet in der Photographie zur Herstellung von Kopierpapieren mit „kurzer Gradation" für sehr flaue dünne Matrizen Verwendung, indem ein Zusatz von Bichromaten zu Auskopieremulsionen, bei Präparation von Salzpapier, Harzpapier u. s. w. die Gradation abkürzt und die Papiere brillanter kopieren macht. (E. Valenta. a. a. O.)

Silberdichromat ist nicht lichtempfindlich und widersteht auch der Einwirkung von Entwicklern, welche letztere Thatsache von Obernetter zur direckten Herstellung eines Diapositives bei der Aufnahme benutzt wurde: Man unterbricht die Entwicklung im geeigneten Momente, verwandelt das halb entwickelte Bild in ein Silberdichromatbild und belichtet sehr kurz am Tageslichte. Bei der darnach fortgesetzten Entwicklung widersteht das Silberdichromatbild dem Entwickler, während die bei der ersten Entwicklung unbelichtet gewesenen Bromsilbertheilchen, jetzt, da sie dem Lichte ausgesetzt wurden, reduziert werden und ein Positiv geben.

Wenn man ein Silbergelatinebild im Dunklen in eine Bichromatlösung legt, reduziert das Bild nach E. Howard Farmer[1]) sofort das Bichromat, wie dies bei Chromatgelatine am Lichte sonst der Fall ist und die Gelatine wird an den Stellen, wo Silber vorhanden ist gegerbt, welches Verhalten vielleicht in der Praxis der photomechanischen Druckverfahren Verwendung finden könnte.

Ferrichromat (chromsaures Eisenoxyd) $Fe_2(CrO_4)_3$, MG. = 459,8, wird beim Versetzen einer Ferrichloridlösung mit Kaliumdichromat als feuriggelber Niederschlag erhalten und findet Verwendung zur Füllung galvanischer Elemente für Zwecke der Galvanoplastik, ferner als Maler- und Druckfarbe (Sideringelb).

Verbindungen von Chromtrioxyd und Chromoxyd.

Es sind vier solche Verbindungen bekannt und zwar:
$2\,Cr_2O_3 \cdot CrO_3$, $Cr_2O_3 \cdot CrO_3$, $3\,Cr_2O_3 \cdot 2\,CrO_3$ und $Cr_2O_3 \cdot 3\,CrO_3$, von diesen Verbindungen ist das Chromdioxyd (chromsaures Chromoxyd, basisches Chromchromat, braunes Chromsuperoxyd) $Cr_2O_3 \cdot CrO_3 = 3\,CrO_2$, MG. = 252, für uns von Interesse, weil es in der Chromatphotographie eine grosse Rolle spielt.

Es bildet sich, wenn Chromihydroxyd $Cr_2(OH)_6$ auf Kaliumdichromat einwirkt und entsteht bei der Belichtung verschiedener in der Chromatphotographie gebräuchlicher Präparate. (Eder). Es bildet sich

---

[1]) Brit. Journ. of Photogr. 1894, S. 742.

ferner nach Krüger[1]) beim Erhitzen von Chromihydroxyd an der Luft auf 200—250°C. als braunes Pulver; Mans[2]) und Bensch[3]) erhielten es durch Fällen einer konzentrierten Lösung von Chromichlorid oder Chromisulfat mit Kaliumchromat. Es entsteht ferner, wenn eine weingeisthältige Lösung von Kaliumdichromat dem Lichte ausgesetzt wird, dargestellt wird es am besten durch Einleiten von Stickoxyd in eine mässig erwärmte Lösung von Kaliumdichromat. Die Verbindung ist ein brauner Niederschlag, welcher bei 250° getrocknet ein schwarzes Pulver darstellt und bei 300°C. bereits Sauerstoff abgiebt. Andauerndes Behandeln mit heissem Wasser, namentlich aber mit Säuren und Alkalien spaltet es in Chromoxyd und Chromsäure (Eder).

Das Hydrat der Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Kaliumdichromat in wässeriger Lösung als leichtes gelbbraunes Pulver, das beim Erhitzen zuerst Wasser verliert und endlich unter Erglühen zu schön grünem Chromoxyd verbrennt.

Die Chromatphotographie.

Chromate und Papiere.

Wird gut geleimtes Papier mit einer Auflösung von Kaliumdichromat präpariert und nach dem Trocknen dem Lichte ausgesetzt, so bräunt sich dasselbe, indem Chromdioxyd (siehe oben) entsteht. Wird die Belichtung unter einer Matrize vorgenommen, so erhält man ein braunes Bild, welches sich von dem gelben Grunde nur schwach abhebt. Dieses Bild lässt sich nun auf verschiedene Weise verstärken und fixieren.

a) Lässt man die Kopie auf einer Silbernitratlösung schwimmen, so wird an jenen Stellen, wo unzersetztes Chromat vorhanden ist, rothes Silberchromat gebildet, welches sich durch Behandeln mit Chlornatriumlösung in weisses Chlorsilber überführen lässt, das im Lichte violett wird[4]) oder in schwarzes Schwefelsilber übergeführt werden kann[5]).

b) Man wäscht das schwache Chromatbild mit Wasser aus, wobei das unveränderte Chromat gelöst wird und kann dann das aus Chromdioxyd bestehende braune Bild durch Behandeln mit Metallsalzlösungen verschieden färben (Quecksilber — braunroth, Silber — kirschroth, Blei, Wismuth — gelb). Durch Ueberführung in Sulfide erhält man schwarze Bilder.

Das Chromdioxyd des Bildes, wie es durch Auswaschen eines mit Bichromatlösung präparierten Papieres erhalten wird, kann aber auch als Beize benutzt werden, um gewisse Farbstoffe, z. B. Alizarinfarbstoffe, Rothholz-, Blauholz-, Gelbholzfarbstoff u A., ferner Gerbsäuren festzuhalten. Mit den Farbstoffen entstehen hierbei unlösliche Chromverbindungen (Chromlacke) und daher je nach dem angewandten Farbstoffe verschiedenfarbige Bilder.

---

[1]) Poggend. Ann., Bd. 61, S. 219.
[2]) Poggend. Ann., Bd. 9, S. 127.
[3]) „ „ , Bd. 55, S. 98.
[4]) Hunt's Chromatypverfahren, siehe auch F. Haugk, Photogr. Wochenbl. 1880.
[5]) Eders Handb. d. Photogr., Heft 13, 1888, S. 246.

Villain[1]) beschrieb einen derartigen Kopierprozess, bei welchem Ammoniummetavanadat neben Ammoniumbichromat zur Anwendung gelangt. Er lässt Papier auf einer Lösung von Ammoniumbichromat (50 Thl.), Ammoniummetavanadat (5 Thl.) in Wasser 1000 Thl. schwimmen, trocknet im Dunkeln, belichtet unter einem Negativ und wäscht. Das Bild wird nun in ein Färbebad von 90° C. getaucht, welches nach der Farbe die gewünscht wird Alizarin, Isopurpurin, Alizarinblau, Alizarinschwarz, Anthrazenbraun u. s. w. enthält. Im Falle tonige Weissen erhalten werden, verwendet man ein Bad von Sodalösung (warm) und wäscht dann nochmals mit Wasser.

Die fixierte Gerbsäure giebt beim nachträglichen Behandeln mit Eisensalzen schwarze Niederschläge (Tintenkopierprozesse).

Hanaford[2]) präpariert Papier mit Gemischen von Chromaten und Eisensalzen; man erhält braune Kopien damit, welche nach dem Auswaschen mit Gallussäure verstärkt werden können.

Kaliumdichromat und Indigschwefelsäure geben auf Papier im Lichte verschiedene Nüancen von Grün. Becquerel[3]).

Hunt[4]) gab ein Verfahren der Herstellung von blauen Bildern auf mit einer Mischung von Kaliumdichromat und rothem Blutlaugensalz präpariertem Papier an, welche (nach dem Kopieren) mit Eisensalzen hervorgerufen wurden. Er nannte dieses Verfahren Chromocyanotypie. Dasselbe ist jedenfalls ein Cyanotypieprozess (siehe Cyanotypie), bei dem das Chrom wahrscheinlich überflüssig sein dürfte.

Willis' Anilindruck (1864)[5]). Bei diesem Kopierverfahren wurde ursprünglich Rohpapier mit einer Mischung von Ammoniumbichromatlösung und Phosphorsäure lichtempfindlich gemacht, getrocknet, unter einer Zeichnung belichtet und die Kopie in einem Räucherkasten den Dämpfen von Anilin ausgesetzt. Man erhält ein (gewöhnlich) violettes Bild, indem an den vom Lichte nicht getroffenen Stellen die Chromsäure auf das Anilin einwirkt und Anilinfarben entstehen. Der chemische Vorgang bei der Belichtung des mit Bichromat und einer Säure, (Schwefelsäure, Phosphorsäure) präparierten Papieres ist folgender:

$$K_2 Cr_2 O_7 + 4 H_2 SO_4 = Cr_2 (SO_4)_3 + K_2 SO_4 + 4 H_2 O + 3 O$$

resp. $$3 K_2 Cr_2 O_7 + 8 H_3 PO_4 = 3 Cr_2 (PO_4)_2 + 2 K_3 PO_4 + 12 H_2 O + 9 O$$

d. h. das Bichromat giebt das Chromisalz der angewendeten Säure und Sauerstoff. Die Bildung von Anilinfarben kann daher beim darauffolgenden Räuchern mit Anilindämpfen nur an jenen Stellen stattfinden, wo Chromsäure vorhanden ist und das sind eben die nichtbelichteten Stellen. Man erhält also ein Positiv.

An Stelle der Säuren kann auch Kaliumdisulfat oder zweifach phosphorsaures Natron verwendet werden. Nach Weissenberger[6]) ist in diesem Falle die Gegenwart von gewissen Körpern, welche auf den Oxydationsvorgang beschleunigend wirken, nöthig, um gute Bilder zu erzielen; er empfiehlt zu diesem Zwecke Mangansulfat resp. Magnesiumchlorid.

---

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1893 aus Brit. Journ. Photogr. 1891, S. 421.
[2]) Brit. Journ. Photogr. Bd. 7, S. 100.
[3]) Dingler polytechn. Journ., Bd. 74, S. 65.
[4]) „ „ „ „ 93, S. 44.
[5]) Engl. Patent Nr. 2800.
[6]) Photogr. Corresp. 1888, S. 465.

Die Durchführung des Anilinprozesses geschieht nach H. W. Vogel[1]) am besten in folgender Weise:

Man bereitet sich eine Lösung aus: Phosphorsäure (D = 1,124) 10 Thle., Wasser 10 Thle. und Kaliumbichromat 1 Thl., mit derselben wird Papier durch Schwimmenlassen (1 Minute) präpariert, dann rasch getrocknet. Nach der Belichtung unter einer Zeichnung wird mit einer Mischung von Anilin und Benzin 1 : 16 geräuchert.

H. Endemann[2]) giebt folgendes Lichtpauseverfahren an, welches auf der Bildung von Anilinschwarz unter dem Einfluss von Chromsäure und Natriumvanadat beruht:

Gut geleimtes Rohpapier wird mit einer Lösung von Kochsalz (480), Kaliumbichromat (480) und Natriumvanadat ($^{2}/_{3}$) in Wasser (9600), welche mit einer kalten Mischung von Schwefelsäure (1000) und Wasser (4800) versetzt wurde, sensibilisiert, getrocknet und unter einer Zeichnung belichtet. Dabei geht die Chromsäure in Chromoxyd über, welches sich mit der Schwefelsäure zu Chromisulfat verbindet (siehe Gleichung auf S. 157). Das Papier wird nun den Dämpfen einer Mischung von Anilin (1) und Wasser (50) ausgesetzt und dann mehrere Stunden in einem mit Wasserdampf gesättigten Raum von 30°C. belassen, worauf man mit verdünntem Ammoniak (1:6) wäscht.

Chromate und Leim.

Verhalten der Chromatgelatine gegen Licht und Reagentien.[3])

Versetzt man eine Gelatine- oder Leimlösung mit Kalium- oder Ammoniumbichromat, so erhält man eine gelbe Lösung, welche auf Glas aufgegossen zu einer durchsichtigen Schichte eintrocknet, wenn nicht zu viel Bichromat zugesetzt wurde, welches sonst auskrystallisieren würde.

Die Chromatgelatine verhält sich gegen das Licht verschieden, je nachdem sie in wässeriger Lösung oder als trockene Schichte belichtet wird. Die wässerige Lösung ist sehr unempfindlich, auch erstarrte Chromatgelatine ist unempfindlich, während die trockene Schichte sich im Lichte rasch bräunt. Die Lichtempfindlichkeit der Chromatschichten hängt von deren Gehalt an Chromat ab, je höher derselbe ist, desto lichtempfindlicher sind die Schichten.

Bei der Belichtung wird Chromdioxyd (siehe S. 155) gebildet, welches mit dem Leim eine unlösliche Verbindung eingeht. Daneben entstehen alle jene Produkte, welche sich beim Behandeln von Gelatine mit heisser Chromsäurelösung bilden (Eder).

Beim anhaltenden Kochen wird Chromatgelatine dickflüssiger, quillt nach dem Trocknen nur schwer auf und hat die Löslichkeit in heissem Wasser verloren.

Der Gehalt von Chromleimschichten an Chromat übt einen wesentlichen Einfluss auf die physikalische Beschaffenheit derselben aus. Ein grosser Gehalt an Chromaten giebt gekörnte Schichten, ein geringer liefert kornlose Schichten; die Bildung des Korns wird wesentlich begünstigt durch das Vorhandensein von Substanzen, welche den Leim zu verflüssigen vermögen, wie z. B. Essigsäure, $CaCl_2$ u. A. Im Lich-

[1]) Eders Handb. d. Photogr., 13. Heft, S. 249.
[2]) Journ. of the amer. Chemic. Society B. 8, 1886, S. 189.
[3]) Eder, Reaktionen der Chromsäure und Chromate auf Gelatine 1878, S. 16.

druck wendet man sehr konzentrierte Leimlösungen in dicken Schichten an, wodurch die Bildung eines rauhen Kornes (Runzelkorn) begünstigt wird. Aeltere Schichten liefern ein feineres Korn. Starker Luftwechsel beim Trocknen begünstigt ebenfalls die Kornbildung, welche beim Exponieren im Sonnenlichte eine kräftigere ist, als wenn im zerstreuten Tageslichte exponiert wird.

Chromatleim wird, wenn man ihn in feuchtem gelatinierten Zustande aufbewahrt, nach einigen Tagen in warmem Wasser unlöslich, auch das Quellungsvermögen in kaltem Wasser leidet beim Aufbewahren im feuchten Zustande, geht jedoch weit langsamer verloren, als die Löslichkeit in heissem Wasser, man soll aus diesem Grunde Pigmentpapiere möglichst rasch trocknen. Ist die Luft des Trockenraumes feuchter als 60—70 Prozente des Maximums an Feuchtigkeit, so müssen bei der Herstellung von Reliefdruckplatten, z. B. im Woodburydruck, Trockenmittel (Chlorcalcium) in Anwendung gebracht werden.

Auch lufttrockene Chromatleimschichten werden nach Verlauf einer gewissen Zeit (8—10 Tage), selbst wenn sie vollkommen vom Lichte abgeschlossen aufbewahrt wurden, unlöslich, feuchte Luft befördert das Unlöslichwerden; die Temperatur ist ebenfalls von Einfluss. Bei 100 °C. werden die Schichten in kurzer Zeit unlöslich; man soll daher beim Trocknen von Chromatschichten 60 °C. nicht überschreiten.

Wässerige Lösungen von Chromatleim sind nur sehr wenig lichtempfindlich. Die Empfindlichkeit wird bedeutend höher, wenn diese Lösungen gelatinieren, und am grössten bei lufttrockenen Chromatleimschichten, welche noch eine gewisse Menge Feuchtigkeit enthalten. Entzieht man den Chromatleimschichten durch Anwendung von künstlichen Trockenmitteln ($Ca\,Cl_2$, $H_2\,SO_4$) alles Wasser, so sinkt die Empfindlichkeit wieder. Dagegen ist die Haltbarkeit der so getrockneten Schichten eine grössere. Es empfiehlt sich daher, Chromleimschichten möglichst trocken aufzubewahren und vor dem Exponieren an feuchter Luft Wasser aufnehmen zu lassen.

Die Lichtempfindlichkeit von Chromatleimschichten steigert sich mit der beginnenden Unlöslichkeit derselben, wird aber von der Temperatur nicht beeinflusst; chromierte Gelatineschichten (Pigmentdruck) sind daher nach 2—3 Tagen empfindlicher als im frisch chromierten Zustande. Man kann den Beginn des Unlöslichwerdens auch künstlich dadurch hervorrufen, dass man Alaun, Tannin, Gallussäure oder Chromalaun zur Anwendung bringt, wodurch aber die Haltbarkeit der Schichten gedrückt wird.

Die Wirkung verschiedener Reagentien auf Chromatgelatine wurde eingehend von Eder studiert (a. a. O.). Die das Bild ausmachende im Lichte unlöslich gewordene Chromatgelatine lässt sich färben[1]), indem man dieselbe mit verschiedenen Reagentien aufeinanderfolgend behandelt, z. B. Eisensalze — Gallussäure: schwarz; Kaliumchromat — Bleizucker: gelb. Säuren und Alkalien wirken auf belichtete Chro-

[1]) Stefanowsky beschrieb in der Photogr. Corresp. Bd. 14, S. 77. eine grosse Anzahl solcher Färbungsmethoden.

matgelatine lösend; Säuren entziehen vollständig gewaschenen derartigen Schichten anfangs nur Chromsäure, später geht Gelatine und Chromoxyd in Lösung, (Eder). Ammoniak entzieht anfangs gleichfalls fast nur Chromsäure — dünne Schichten werden von stark ver dünntem Ammoniak leichter gelöst als von Wasser — weshalb ein Zusatz von Ammoniak zum Entwicklungswasser für Pigmentdruck (Monckhoven)[1]) und zum Aufhellen der Lichtdruckplatten (Despaquis)[2]) empfohlen wurde. Kohlensaures Kali und Natron wirken analog dem Ammoniak, jedoch energischer lösend, deshalb wurde von Liesegang[3]) u. A. eine 1—3 $^0/_0$ige Sodalösung zum Abschwächen von zu lange belichteten Kohlebildern empfohlen.

Noch energischer greifen ätzende Alkalien das Chrombild an (Scharfe Aetze im Lichtdrucke, Verwendung von Natronlauge zum Reinigen der Lichtdruckplatten). Borax wirkt vermöge seiner alkalischen Reaktion im Sinne der Alkalien, aber weit schwächer als Ammoniak. Zusätze von Kochsalz zum Entwicklungswasser befördert die Löslichkeit der belichteten Chromatgelatine. Cyankalium wirkt gleichfalls im Sinne der Alkalien und wurde ebenfalls zum Abschwächen von Pigmentbildern empfohlen. (Boivin)[4]).

Sind die alkalischen Entwicklungsflüssigkeiten im Pigmentdruck zu konzentriert, so erhält man stets Runzeln oder Korn auf den Leimbildern. Chlorkalk, lösliche Rhodanide, Bariumchlorid wirken im Sinne der Alkalien lösend auf belichtete Chromatleimschichten und wurden zum Entwickeln von Pigmentbildern in Vorschlag gebracht.

Metallsalze, insbesondere die löslichen Chloride, Alaun, Bichromate begünstigen das Annehmen von Farbe auf den mit den Lösungen derselben befeuchteten Stellen der betreffenden Chromatleimdruckplatten, auch verdünnte Säuren wirken ähnlich. Durch Zusatz von gewissen Reduktionsmitteln zur Chromatgelatine wie z. B. SO_2, SH_2 u. A. wird dieselbe unter Bildung von Cr_2O_3 unlöslich.

Chromate und lösliche Kohlehydrate (Gummi, Dextrin, Zucker).[5])

Von diesen Kohlehydraten verhält sich das Gummi (Gummiarabicum, Senegalgummi u. A.) in seiner Mischung mit Kaliumdichromat der Gelatine am ähnlichsten. Solche Mischungen sind im lufttrockenen Zustande am lichtempfindlichsten. Das Gemenge bräunt sich und wird an den vom Lichte getroffenen Stellen in Wasser unlöslich. Wässeriges Chromatgummi ist am Lichte sehr unempfindlich. Das unlösliche Lichtbild welches bei der Belichtung entsteht, besteht nach Eder (a. a. O.) aus einer Verbindung von Arabinsäure mit Chromoxyd. Das Dextrin bräunt sich ebenfalls mit Kaliumdichromat im Lichte und verliert zugleich seine hygroskopischen Eigenschaften. Dadurch aber, dass es im Lichte seine Löslichkeit in Wasser lange Zeit nicht verliert, sondern auch in kaltem Wasser mit brauner Farbe löslich bleibt, unterscheidet es sich vom Gummi und gleicht in dieser Eigenschaft dem Zucker. Dieser

¹) Photogr. Corresp. Bd. 13, S. 127.
²) Photogr. Arch. Bd. 17, S. 148.
³) Kohledruck 1877, S. 51.
⁴) Photogr. Corresp. Bd. 12, S. 130.
⁵) Siehe „Kohlehydrate".

bildet mit Kaliumdichromat im Lichte Ameisensäure (Eder a. a. O.) resp. es entsteht ein basisches ameisensaures Chromoxyd, welches wenig hygroskopisch ist. Diese Eigenschaft bedingt die Verwendung des Zuckers im Einstaubprozesse. Am besten eignet sich von den verschiedenen Zuckerarten hierzu der Traubenzucker.

Chromate und Albumin.

Wässerige Albumin-Chromatmischungen geben im Lichte unlöslichwerdende Schichten. Chromateiweissschichten verlieren, wenn dieselben unbelichtet längere Zeit im Dunkeln sich selbst überlassen bleiben, ebenfalls ihre Löslichkeit, was auch bei Leim- und Gummichromatschichten der Fall ist. Die Lichtwirkung auf ein Gemenge von Albumin und Kaliumdichromat kann nicht ausschliesslich auf eine sekundäre Wirkung des Chromoxydes zurückgeführt werden, da Chromoxyd nicht die Unlöslichkeit des Albumins bewirkt, es dürfte nach Eder (a. a. O.) vielmehr eine höher zusammengesetzte Oxydationsstufe des Albumins das Bild ausmachen, entweder in Verbindung mit Chromoxyd oder mit Albumin. Chromat-Albumin findet Verwendung in den Eiweisschromatverfahren (siehe diese).

Verschiedene Verfahren der Chromatphotographie.

Chromleimverfahren.

I. Die belichtete Chromatgelatine ist in kaltem Wasser nicht quellbar und unlöslich in heissem Wasser. Sie ist schwer durchlässig bis undurchlässig für Salzlösungen.

A) *Methoden, bei welchen die belichtete Chromatgelatine nach dem Entwickeln das Bild resp. die Druckplatte selbst darstellt oder zur Herstellung von Druckplatten durch Abformen des entstandenen Bildreliefs dient.*

Pigmentdruck (Kohledruck). Papier wird mit einem geeigneten Gemenge von Gelatine und äusserst fein vertheilten Pigmenten (Russ, Tusche, Erdfarben u. s. w.) präpariert. (Pigmentpapier). Dureh Schwimmenlassen auf einer Kaliumdichromatlösung wird die Pigmentschicht lichtempfindlich gemacht, getrocknet und unter einem Negativ belichtet. Die Schichte, welche ziemlich stark ist, wird dadurch verschieden tief — je nach der Deckung unlöslich und man erhält zwar, wenn man das belichtete Pigmentpapier mit heissem Wasser behandelt, ein Bild, dasselbe haftet aber nicht am Papier, sondern würde abreissen. Um dies zu verhindern, wird das Bild vor dem Entwickeln auf eine geeignete Unterlage (einfaches Transportpapier, präparierte Glasplatten) aufgequetscht (Uebertragungsprozess) und dann mit warmem Wasser behandelt, wobei die ursprüngliche Papierunterlage sich abziehen lässt, das Bild wird sodann entwickelt. Es verbleibt nun entweder auf dieser Unterlage (einfache Uebertragung) oder wird von derselben nochmals übertragen (Doppelte Uebertragung). Die doppelte Uebertragung ist nothwendig, wenn man Papierbilder herstellen will, da die Bilder sonst verkehrt wären, dagegen ist sie nicht nothwendig, wenn es sich um die Herstellung von Diapositiven handelt, in diesem Falle wird das Papier auf eine kollodionierte Glasplatte gequetscht und entwickelt.

Die Herstellung des Pigmentpapieres geschieht durch Präparieren von Rohpapier mit der Gelatinepigmentmischung, welche gewöhnlich aus Gelatine mit 20% Zucker und 10—12% Seife in 3—4 Thle. Wasser gelöst und mit den betreffenden Farbstoffen (3—6% vom Gewichte der Gelatine) versetzt, besteht.

Das Pigmentpapier wird fabrikmässig hergestellt und in sehr vielen Farbentönen in den Handel gebracht.

Die Durchführung des Prozesses geschieht in folgender Weise:

Behufs Sensibilisierung taucht man das Pigmentpapier anfangs mit der Farbseite nach oben ca. $1\frac{1}{2}$ Minute unter eine 4—5%ige Lösung von Kaliumdichromat, streicht mittels eines Schwammes die Luftblasen weg, kehrt dann das Papier um (Schicht nach unten) und lässt es im Bade, bis es sich zwischen den Fingern schlüpferig anfühlt und ganz flach liegt (ca. 3—4 Minuten). — Will man dünne Negative kopieren, so nimmt man das Chrombad schwächer, z. B. nur 1—2% Kaliumdichromat enthaltend; schwache Chrombäder machen die Drucke kontrastreicher.

Nach dem Herausnehmen aus dem Bade wird das Pigmentpapier auf eine wohl gereinigte Spiegelplatte, welche zuvor mit Ochsengalle bestrichen war, gelegt, mittels des Quetschers blasenfrei angedrückt und getrocknet. Es ist bei trockenem Wetter durch mehrere Tage haltbar.

Die Belichtung geschieht unter einem geeigneten Negative im Kopierrahmen. Das Bild ist nach dem Belichten[1]) nicht wahrnehmbar und kann mit allen Halbtönen nur nach dem Uebertragen der Schicht vom Papier auf eine neue Unterlage, als: Papier, Glas, Holz, Metall hervorgerufen werden.

1. Einfacher Uebertragungsprozess auf Papier. Das hierzu bestimmte Papier ist mit einer Schicht von koagulierter Gelatine überzogen, es wird gemeinschaftlich mit dem belichteten Pigmentpapier in kaltes Wasser gelegt, wobei die dazwischen bleibenden Luftblasen durch Reiben mit den Fingern entfernt werden. Nach dem Herausnehmen aus dem Wasser legt man beide Blätter auf eine Metall-, Glas-, oder Steinplatte, reibt auf der Rückseite das Pigmentpapier mit dem Quetscher, hängt die vereinigten Blätter ca. 5 Minuten auf oder lässt sie zwischen Saugpapier liegen, worauf sie in Wasser von 36—48°C. eingetaucht werden. Die farbige Gelatinemasse wird erweicht und das derselben ursprünglich als Träger dienende Papier hebt sich ab, worauf die überschüssige Farbmasse von dem Bilde gänzlich entfernt wird. Man spült sodann das Bild mit kaltem Wasser ab, legt es zum Gerben durch eine Viertelstunde in eine Alaun-Lösung von 4%, spült schliesslich nochmals mit kaltem Wasser ab und trocknet.

2. Einfacher Uebertragungsprozess auf Glas. (Dieses Verfahren dient vorzugsweise zur Herstellung von Diapositiven für Vergrösserungen und für Fensterbilder.) Die sauber geputzte Glasplatte wird mit Rohkollodion von höchstens 1% Pyroxylingehalt überzogen oder mit einer Schicht von unlöslicher Gelatine, welche durch Aufgiessen und Auftrocknen einer Gelatinelösung (durch Einquellen und Auflösen von 30 Thle. Gelatine in 950 Thle. Wasser unter Zusatz von 1 Thl. Chromalaun, gelöst in 50 Thle. Wasser, hergestellt) erhalten wird. Im ersten Falle wird die Platte in Wasser gelegt, bis alle öligen Streifen verschwinden. Auf die befeuchtete Kollodionschicht legt man das belichtete, durch Einlegen in kaltes Wasser erweichte Pigmentblatt (das anfangs im Wasser sich einwärts rollende Papier muss sich flachlegen), bedeckt dann das letztere mit einem nassen Entwicklungspapier und drückt wiederholt gleichförmig mit dem Quetscher an. Man presst leicht durch 8—10 Minuten zwischen Saugpapier (wobei Bilder von gleicher Grösse auch aufgeschichtet werden können). Die Operationen des Entwickelns, Gerbens, Waschens und Trocknens erfolgen wie bei dem Uebertragungsprozess auf Papier.

3. Doppelter Uebertragungsprozess auf Papier (giebt stumpfe Bilder). Das Bild wird auf Entwicklungspapier, das als provisorische Unterlage dient, übertragen und wie beim einfachen Uebertragungsprozess hervorgerufen, gegerbt und gewaschen, hierauf im feuchten Zustande auf das Doppel-Uebertragpapier (mit permanentweisshaltiger Gelatine überzogenes und mit Chromalaun behandeltes Papier), das in kaltes Wasser gebracht wurde, gelegt, dann mit den Quetscher angedrückt, hierauf zum Trocknen aufgehängt. Das trockene Bild löst sich vom Entwicklungspapier beim Trocknen ab. (Die Entwicklungspapiere können durch Ueberreiben mit einer Harz-Lösung aus 40 g Kolophonium, 10 g gelbem Wachs und 1000 ccm Terpentinöl wieder verwendbar gemacht werden. Das Entwicklungspapier kann ursprünglich hergestellt werden durch Ueberziehen von Papier mit Gelatine-Lösung von 5—10%, Walzen und Pressen der Papiere nach dem Trocknen und Ueberziehen mit einem Lack aus 500 g gebleichtem Schellack, 5,5 Liter Wasser, 120 g Borax und 30 g kohlensaurem Natron. Die Blätter werden nach dem Trocknen gepresst, satiniert und mit der früher erwähnten Harz-Lösung abgerieben.)

---

[1]) Es ist ungefähr ebensolange zu belichten, wie Celloïdinpapier. — Man bedient sich eines Photometers.

4. Doppelter Uebertragungsprozess mittels Glas (giebt brillante Bilder). Die Glasplatte (meistens Milchglas) wird mit einer Lösung von 3 g gelbem Wachs in 500 ccm Aether, die mit 2500 ccm Benzin versetzt wurde, oder mit einer Lösung von 3 g gelbem Wachs in 1500 ccm Benzin übergossen, nach dem Trocknen mit Flanell abgerieben und poliert. Hierauf wird Rohkollodion (wie bei Prozess 2) aufgegossen und nach dem Erstarren desselben wie bei dem Prozess 2 vorgegangen. Nach dem Gerben und Waschen (wie bei Prozess 1) wird Doppel-Uebertragpapier in warmes Wasser, bis es schlüpfrig wird, eingelegt, dann in kaltes Wasser übertragen und darin mit der präparierten Seite auf das Bild der Glasplatte gelegt und ganz wie bei dem Prozess 3 vorgegangen.

5. Abschwächen und Verstärken der Kohlebilder. Ueberexponierte Kohlebilder sucht man durch 60—80 ° C. heisses Wasser völlig zu entwickeln. Gelingt dies nicht, so setzt man dem nicht mehr sehr warmen Entwicklungswasser 10—20 g Soda pro Liter zu. — Soll das Kohlebild als Negativ zu photographischen Reproduktionen dienen und ist es hierfür zu dünn, so lege man es einige Minuten in eine Lösung von übermangansaurem Kali (5 g per Liter), bis es genügend dicht ist und wäscht dann. Soll das Negativ schwarz werden, so kann man das braune Manganbild mit Gallussäure oder Gerbsäure behandeln. — Einen blauschwarzen Ton erhält man durch Baden des Kohlebildes in einer Eisen-Lösung (z. B. alter Entwickler für nasse Kollodionplatten oder eine schwache Eisenchlorid-Lösung). Abspülen und Uebergiessen mit einer 1—2 %igen Gallussäure-Lösung. Tanninzusatz ändert die Nüance.

Woodburytypie[1]) oder Reliefdruck ist ein heute durch den Lichtdruck grösstentheils verdrängtes photomechanisches Verfahren, das auf der Eigenschaft der Chromatgelatine beruht, nach der Belichtung und Entwicklung mit heissem Wasser ein Relief zu bilden, welches nach dem Trocknen unter Anwendung eines entsprechend hohen Druckes in Blei eingepresst wird. Die Bleimatrize dient zur Herstellung der Drucke, wobei man sich einer Art Kopierpresse und einer aus Gelatinelösung und Pigmenten hergestellten Druckfarbe, welche warm aufgetragen und beim Drucke erstarren gelassen wird, bedient. Die Gelatinepigmentmischung ist mehr oder weniger durchscheinend an jenen Stellen, wo eine geringere Dicke der Schichte vorhanden ist und deshalb geeignet, die Halbtöne wiederzugeben. Die mit dem Verfahrem erzielten Bilder sind den Albumindrucken ähnlich und besitzen bei grosser Haltbarkeit ausserordentliche Zartheit und Brillanz. Später hat Woodbury sein Verfahren in folgender Weise vereinfacht: Man überzieht Papier mit einer ca. 1 mm dicken Gelatineschichte, chromiert in der gewöhnlichen Weise und kopiert unter einem Negative, wonach das Bild mit warmem Wasser entwickelt wird. Man erhält ein Relief, welches nach dem Trocknen auf der Spiegelplatte, auf welcher es entwickelt wurde, eingefettet und an den Rändern mit Kautschukbenzollösung bestrichen wird. Das Relief wird sodann mittels eines Stanniolblattes unter Anwendung einer Satinierpresse abgeformt und das Stanniolblatt vor dem Abziehen theils durch einen galvanischen Kupferniederschlag, theils durch eine Mischung von venetianischem Terpentin und Schellack verstärkt. Es dient sodann, vom Fette mittels Kalilauge befreit, als Druckplatte. Dieses Verfahren führt den Namen: „Stannotypie“.

An dasselbe schliesst sich dies ogenannte Leimtypie an, ein Verfahren, welches von Husnik in Prag zur Herstellung von direkten Druckplatten aus Chromgelatine empfohlen wurde. Es besteht im Wesentlichen darin, dass eine aus Chromatgelatine bestehende Haut unter einem Strichnegativ kopiert wird, worauf man die Kopie, Bildseite nach oben, auf einer Metallplatte befestigt (mittels Harz) und das Bild durch Reiben mit einer Bürste unter Zuhülfenahme von Dichromatlösung entwickelt, wobei die unbelichtete Gelatine gelöst, das Bild gehärtet wird und man eine Druckplatte erhält, welche zum Drucken in der Buchdruckpresse verwendet werden kann.

Auf der Bildung eines Quellreliefs beim Entwickeln eines Lichtbildes auf einer Chromleimschichte beruht die sogenannte Photolithophanie, ein Verfahren, bei welchem das erhaltene Gelatinerelief nicht zum Drucke, sondern zur Herstellung von

[1]) Siehe L. Vidal. Die Photoglyptie oder der Woodburydruck bei W. Knapp in Halle a. S. 1897, ferner Photogr. Arch. 1875, S. 157.

Gypsabdrucken, welche ihrerseits als Formen für Porzellanmasse dienen, verwendet wird. Man brennt die so erhaltenen Pozellanreliefbilder und verwendet sie als Lichtschirme o. dergl.

Durch Abformen eines mittels Chromatgelatine erhaltenen Reliefs lassen sich Druckplatten für die Presse herstellen.

Man erhält ein kräftiges Relief, wenn man geeignete Chromatgelatineschichten unter einer Matrize kopiert und dann in kaltes oder lauwarmes Wasser legt. Die unbelichteten Stellen quellen auf, die belichteten dagegen nicht.

Wenn es sich um die Vervielfältigung von Strichzeichnungen handelt, kann man in dieser Weise mittels Chromatgelatine ein Relief herstellen, welches mit Chromalaun gegerbt und nun entweder direkt auf galvanoplastischem Wege abgeformt wird oder es wird mittels einer geeigneten Harzmasse abgeklatscht und mit dieser Abklatsche die galvanoplastische Abformung vorgenommen (Pretsch), oder es wird eine Gypsform hergestellt, diese mit Stereotypmetall oder einer anderen leichtflüssigen Legierung ausgegossen und auf diese Art eine Druckplatte für den Pressendruck hergestellt. (Photo Engreaving-Verfahren).[1])

Benutzt man bei obigem Verfahren eine Chromatgelatine, welche etwas Jodsilber enthält und belichtet unter einem Positiv, so erhält man ein Korn und das Verfahren wird zur Herstellung von Halbtonbildern für die Buchdruckpresse möglich.

Husnik[2]) fand im Chlorcalcium ein gutes Mittel, die Kornbildung zu befördern. Er verwendet eine Chromatgelatine, welche Gelatine (6), Wasser (60), Kaliumdichromat (1) und Chlorcalcium (2,5 Thle.) enthält.

Durch Auflösen der nicht vom Lichte getroffenen Stellen einer Chromatgelatineschichte mit heissem Wasser verbleibt ein Bild, welches ein Relief zeigt, das ebenfalls zur Herstellung von Druckplatten dient. Hierhergehörige Verfahren sind:

Despaquis Verfahren der Photogravüre besteht im Wesentlichen darin, dass man eine Gelatinelösung, welche Tusche und Bimssteinpulver (zur Kornbildung) enthält, auf Papier aufträgt, mit einer gelatinehaltigen Ammoniumbichromatlösung sensibilisiert und nach dem Trocknen unter einem Negativ kopiert. Das Blatt wird hierauf im feuchten Zustande auf eine polierte Kupferplatte gelegt, angepresst, trocknen gelassen und dann mit heissem Wasser entwickelt. Man erhält ein Gelatinerelief, welches man in Blei mittels grossem Druck (hydraulische Presse) abformt, worauf von dem Abdrucke auf galvanischem Wege eine Druckplatte hergestellt wird.

Ein Photo Engraving-Verfahren besteht darin, dass man die kollodionierte Glasplatte mit einer aus Gelatine, Wasser, Zucker, Glycerin, Ammoniak, Kaliumdichromat und Lampenruss bestehenden Mischung übergiesst, trocknen lässt, dann die Schichte von der Glasplatte abzieht und verkehrt durch das Kollodion unter einem Negative belichtet. Die Haut wird dann auf einer Glasplatte mittels Kautschuklösung befestigt, mit heissem Wasser unter Zuhilfenahme eines Pinsels entwickelt, gehärtet und abgeformt.

Woodburys Photoblockdruck dient für Strichreproduktionen. — Man macht von der betreffenden Zeichnung ein Diapositiv, nach welchem man ein Gelatinerelief hergestellt, welches abgeformt wird.

Ives[3]) veröffentlichte ein Photoblockdruck-Verfahren, welches darin besteht, dass man mittels Pigmentdruck ein Gelatinerelief herstellt, dieses wird mit Druckerschwärze eingewalzt und auf gekörntes Papier gepresst, wodurch ein gekörntes Bild entsteht, welches auf Zink umgedruckt wird.

Dieses Verfahren modifizierte der Erfinder später in der Weise, dass er von dem Gelatinerelief einen Abdruck in Gyps oder Wachs anfertigte und die weisse Oberfläche dadurch in Linien zerlegte, dass er einen mit vertieften Linien versehenen elastischen Stempel einschwärzte und denselben gegen das Relief drückte. Dabei erhielt dieses an der Oberfläche Linien, während die tiefsten Stellen freiblieben und weniger tiefe Stellen entsprechend weniger Linien aufwiesen. Von dem so behandelten Relief wird ein Abdruck gemacht (auf Zink oder Stein), zu welchem Zwecke Ives Kautschuktuch verwendet, welches sich besser schwärzt und schärfere Bilder giebt, als Umdruckpapier.

---

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. 1888, S. 494, aus Photogr. Mitthl. Bd. 24, S. 37.
[2]) Die Heliographie.
[3]) Eders Jahrb. f. Photogr. 1887, S. 335.

B) *Methoden, bei denen die belichtete Chromatgelatine im unveränderten oder veränderten Zustande den Deckgrund bei der Aetzung bildet.*

a) Heliogravüre: Dieses von Klič in Wien ausgebildete Verfahren besteht im Wesentlichen darin, dass auf einer hochpolierten Kupferplatte durch Auffallenlassen von Asphaltstaub in einer geeigneten Vorrichtung (Staubkasten) und Anschmelzen der feinen Staubpartikel ein Korn erzeugt wird, worauf man ein Pigmentbild auf die Platte überträgt. Die Aetzung der Platte erfolgt in mehreren verschieden starken Bädern von Eisenchlorid (siehe S. 138). Die Platte wird vor dem Aetzen auf der Rückseite und am Rande mit Asphaltlack gedeckt und nach der Aetzung die Pigmentschichte durch Behandeln mit schwacher Kalilauge entfernt. Man erhält eine Tiefdruckplatte, welche verstählt und von der in der Kupferdruckpresse gedruckt wird.[1])

b) Kupferemailverfahren; Dieses moderne Verfahren dient zur Herstellung von Autotypien und es wurde ursprünglich eine Fischleimchromatlösung zur Herstellung der empfindlichen Schichte verwendet. Die erhaltene Kopie wird mit Wasser kalt entwickelt und das Bild „eingebrannt" d. h. die Platte wird so weit erhitzt, bis die mit Chromatleim bedeckten Stellen schwarzbraun und die blanken Metallstellen silberweiss geworden sind. Dabei wird die Chromatgelatine in eine harte, in Wasser unlösliche Masse umgewandelt, welche dem Einflusse von Aetzmitteln (verdünnten Säuren, Eisenchloridlösung) gut widersteht (Email). Man ätzt mit Eisenchloridlösung, bis die gehörige Tiefe erreicht ist. Das „Email" verbleibt während des Druckes auf der Kupferplatte, wenn man es nicht vorzieht, dasselbe zu entfernen, was aber gar keinen Zweck hat.

Verfasser ersetzte den theuren Fischleim durch gewöhnlichen Hautleim, welcher vor dem Gebrauche einer Reinigung mit Eiweiss unterzogen wird (siehe Gelatine).

Zur Ausführung des Kupferemailverfahrens existieren zahlreiche Vorschriften. Viele der empfohlenen Präparationsflüssigkeiten enthalten ausser Fischleim unter Umständen noch Albumin, Dextrin, Gummi u. A. Diese Zusätze sind mit Ausnahme des Albumins von problematischem Werth. Gute Vorschriften zur Plattenpräparation sind folgende:

a) Fischleim (gereinigt) 30 ccm, frisches Eiweiss 30 ccm und 4 g Ammoniumbichromat in 60 ccm Wasser gelöst, oder Fischleim 20 ccm und 1 g Ammoniumbichromat in 60 ccm Wasser gelöst. (Die erstere Flüssigkeit giebt empfindlichere Platten).

b) Gereinigter Hautleim (30—40 %ige Lösung) 200 ccm, Ammoniak 20 Tropfen und 100 ccm 5 %ige Ammoniumbichromatlösung werden vermischt und die Lösung mit 100 ccm ½ %iger Chromsäurelösung, welcher 6—8 Tropfen Formalin zugesetzt wurden, vermengt.

Zur Ausführung des Verfahrens werden die polierten Kupfer- oder Messingplatten mit Schlämmkreide geputzt, mit der Präparationsflüssigkeit erst abgerieben und dann übergossen, worauf man den Ueberschuss durch Abschleudern in einer geheizten Centrifuge (bei 50—60° C.) entfernt und die Platten dabei trocknet.

Man kopiert unter einem Rasternegative und entwickelt mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Um das Bild sichtbar zu machen, übergiesst man es mit einer wässerigen Methylviolettlösung, spült mit Wasser ab, trocknet und brennt über einen Bunsenbrenner ein. Das Bild nimmt dabei eine kastanienbraune Farbe an. Als Aetze dient eine Ferrichloridlösung von 35° Bé. und es kann die Aetzung in einem Zuge durchgeführt werden.

Das Emailverfahren lässt sich auf Zink nicht gut anwenden, da dieses Metall beim Einbrennen eine krystallische Struktur annimmt. (Siehe S. 70).

G. Fritz empfiehlt deshalb nur so weit einzubrennen, bis das Bild strohgelb erscheint und dann stufenweise zu ätzen (erste Aetze alkoholische Salpetersäure 2 %ig). — Gut bewährt hat sich ein Verfahren, bei dem gar nicht eingebrannt wird (kaltes Emailverfahren). Dasselbe besteht darin, dass man das Chromleimbild auf der Zinkplatte mit schwacher Chromsäurelösung oder mit Formalin härtet, trocknen lässt, etwa auf 80° erwärmt und dann mit einer alkoholischen Eisenchloridlösung, welche 1—2 % Citronensäure oder Oxalsäure enthält, ätzt, bis die nöthige Tiefe erreicht ist. Dann

[1]) Siehe Eder, das Pigmentverfahren u. die Heliogravure 1896, Verlag von W. Knapp, Halle a. S.

wird, mit fetter Farbe eingewalzt, mit Harzpulver eingestaubt, angeschmolzen und mit Salpetersäure weiter geätzt.

II. Die Schichte erhält durch Lichtwirkung die Fähigkeit, fette Schwärze anzuziehen und festzuhalten.

Hierher gehören eine Reihe sehr wichtiger Druckverfahren, unter denen sich in erster Linie der Lichtdruck befindet. Dieses insbesondere in Oesterreich und Deutschland hochausgebildete photomechanische Druckverfahren besteht im Wesen darin, dass auf einer mit Wasserglaspräparation angerauhten starken Spiegelglasplatte eine Chromatgelatineschichte durch Aufgiessen der betreffenden Lösung und Trocknen bei 45° Be in horizontaler Lage erzeugt wird. Die so vorbereitete Platte giebt nach dem Kopieren unter einem Negative und Auslaugen mit kaltem Wasser eine Druckplatte, welche feucht nur an den belichteten Stellen Druckerschwärze beim Einwalzen mittels der Walze annimmt. Beim Drucke erhält man ein positives Bild. Das Verfahren eignet sich sehr gut zur Wiedergabe des Halbtons, indem die Zerlegung des Bildes durch das beim Trocknen entstehende Runzelkorn bewirkt und die Platte dadurch zur Wiedergabe der Halbtöne geeignet gemacht wird.

Als Aetzflüssigkeit dient das zum Feuchten der Platte während des Druckes bestimmte Feuchtwasser, dem etwas Natronlauge zugesetzt wird.

An der k. k. graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien sind folgende Vorschriften in Verwendung[1]):

Vorpräparation der Spiegelglasplatten: 600 ccm dünnes Bier, 60 g Kaliwasserglas, 2—3 g festes Aetznatron werden gemischt und filtriert. Die damit überzogenen Platten bleiben mindestens 10 Stunden stehen und werden dann in kaltem Wasser gewaschen.

Präparationsflüssigkeit für die lichtempfindliche Schichte (Halbton): 210 ccm Wasser, 30 g mittelweiche Gelatine, 3 Tropfen Chromalaunlösung kalt gesättigt, 90 ccm Kaliumdichromatlösung (1 : 15). Wird gelöst und filtriert. Auf eine Platte von 26 × 31 cm kommen 30 ccm Flüssigkeit. Für Strichreproduktionen und flaue Negative wird ein Viertel oder die Hälfte der Kaliumdichromatlösung durch das gleiche Quantum Ammoniumdichromatlösung ersetzt.

Feuchtwasser: 700 ccm dickes Glycerin, 350 ccm Wasser, 12 g Fixiernatron, 50 ccm Ammoniak ($d = 0{,}91$).

Das photographische Umdruckverfahren in der Lithographie und zu Zwecken der Photochemigraphie besteht darin, dass man ein mit einer Gelatineschichte (mit oder ohne Albumingehalt) versehenes Papier (Umdruckpapier) mittels einer Dichromatlösung sensibilisiert. Das trockene Papier wird unter einem Negative belichtet, trocken mit der Sammtwalze mit fetter Farbe eingewalzt, und dann in Wasser gelegt und das Bild durch gelindes Reiben entwickelt. Der Umdruck auf den Stein oder auf Zink geschieht mit einer lithographischen Handpresse, resp. mit einer Art Satinierpresse, wie selbe zum Andrucken von geätzten Hochdruckplatten dient.

An diese Verfahren schliesst sich die Anthrakotypie von A. Sobacchi[2]) an, welche auf der Eigenschaft der Chromatgelatine beruht, dass die belichteten Stellen eine hornartige Beschaffenheit annehmen und behalten, wenn man die Chromatgelatineschichte kurze Zeit in warmes Wasser taucht, während die vom Lichte nicht getroffenen Stellen bei dieser Behandlung aufquellen und etwas klebrig werden, so dass sie im Stande sind, Farbpulver festzuhalten[3]).

Verfahren mit Chromaten und Kohlehydraten.

Gemische von Chromaten mit Gummi, Zucker, Honig u. A. verlieren im Lichte ihre Hygroskopizität und die damit verbundene Klebrigkeit.

Einstaubverfahren. Auf der diesbezüglichen Eigenschaft des Chromgummis beruhen die von Obernetter in München und Leth in Wien veröffentlichten Ver-

---

[1]) Eder, Recepte und Tabellen, IV. Aufl. Verlag von W. Knapp in Halle a. S.

[2]) Siehe Eders Handb. d. Photogr., Heft 13, S. 258.

[3]) Chromat-Albuminschichten zeigen ein ähnliches Verhalten, wenn sie nach der Belichtung mit etwas Ammoniak enthaltendem Wasser entwickelt werden. (St. Florent, Bull. de la Soc. franç. 1886, S. 182).

fahren: Nach dem ersteren wird Papier mit einer Lösung von Gummi arabicum, Zucker (Honig) und Dichromat in Wasser überzogen und nach dem Trocknen unter einem Diapositiv belichtet. Dann wird mit Farbenpulver eingestaubt und der Ueberschuss an Farbe weggepinselt. Das Verfahren wird heute für die Zwecke der Emailphotographie in Anwendung gebracht, während es für die Herstellung von gewöhnlichen Kopien durch den Pigmentdruck völlig verdrängt worden ist.

Leth empfiehlt zum Zwecke der Emailphotographie eine Sensibilisierungsflüssigkeit bestehend aus Kaliumdichromat 2, Gummi 15, Honig 3 und Wasser 100 Thle. Das Einstauben geschieht mit feinsten Emailpulver (z. B. Kobaltnitrat 1 Thl., Eisenvitriol 1 Thl., Zinkvitriol 0,5 Thle., Manganvitriol 1 Thl., Salpeter 6 Thle. werden geglüht, gepulvert, gewaschen und getrocknet) und Flussmittel (Mennige 6 Thle., Sand 2 Thle., Borax 1 Thl.) im Verhältnisse von 1 : 2 bis 3 gemischt. Geymet[1]) präpariert mit einer Lösung von Honig 0,5 g, Glycerin 2 ccm Gummi arabicum 5 g, Stärkesyrup 5 ccm und gesättigte Ammoniumdichromatlösung 20 ccm. Eingestaubt wird mit Emailfarbe (s. oben).

Bearton[2]) stellt Einstaubbilder in folgender Weise her: Gummi arabicum (10 g), Zucker (10 g), Sublimat (0,05 g) werden in Wasser (192 ccm) und Alkohol (58 ccm) gelöst. Diese Lösung wird vor dem Gebrauche mit einer 10 %igen Ammoniumdichromatlösung im Verhältnisse von 3 : 1 Thl. vermengt und auf die gut geputzten Platten aufgegossen. Man trocknet am besten im Trockenschranke bei ca. 50—60° C., dann wird unter einem Positive belichtet, mit einem geeigneten Pigmente (Graphit, Lampenruss u. s. w.) eingestaubt. Jene Stellen, welche der Wirkung des Lichtes ausgesetzt waren, nehmen kein Pigmentpulver an. Es wird nun mit Rohkollodion übergossen, gewaschen und in Alaunlösung gebadet, bis die gelbe Farbe verschwindet.

Garnier's[3]) Verfahren der „linearen Heliogravüre" besteht darin, dass die Kupferplatten mit einer Lösung von Zucker (2 Thle.), Ammoniumdichromat (1 Thl.), und Wasser (14 Thl.) präpariert werden; beim Belichten verlieren die von Lichte getroffenen Stellen ihre Hygroskopizität, während die geschützten Stellen klebrig bleiben und Staubpulver festzuhalten vermögen, wodurch diese Stellen porös und für Aetzflüssigkeiten durchdringlich werden, weshalb das Aetzen, mit Eisenchloridlösung von 40° Bé in wenigen Minuten ein Bild liefert.

Zur Herstellung von Duplikatnegativen verwendet Obernetter[4]) folgendes Verfahren: Man übergiesst Spiegelglasplatten mit einer Lösung von Dextrin (4 Thle.), Zucker (5 Thle.), Ammoniumdichromat (2 Thle.) und Glycerin (0,5 Thle.) in Wasser (100 Thle.), trocknet bei 60° R. 5—10 Minuten, exponiert noch warm unter einem Negative und reibt die warmen Platten mittels Pinsels mit feinst geschlemmtem Graphit ein, dann wird mit 2 %igen Rohkollodion übergossen, in Wasser eingelegt und die sich ablösende Schichte auf eine Glasplatte übertragen, mit Gummilösung (1 : 50) übergossen, getrocknet und gefirnisst.

An dieser Stelle soll noch ein originelles Lichtpauseverfahren besprochen werden, welches im Jahre 1880 dem J. v. Ytterheim patentiert wurde. Das Verfahren liefert Kopien von Zeichnungen u. dergl. welche schwarze Linien auf weissem Grunde wiedergeben. Es wurde deshalb mit den Namen Negrographie bezeichnet[5]).

Zur Herstellung des lichtempfindlichen Papieres wird Rohpapier auf 25 %iger arabischer Gummilösung mit 15 % Alkoholgehalt schwimmen gelassen, getrocknet und auf eine 7 %ige Kaliumdichromatlösung mit 5 % Alkoholgehalt sensibilisiert. Das getrocknete Papier wird unter der betreffenden Zeichnung belichtet (15 Sekunden bis 4 Minuten), während 15 Minuten ausgewässert und getrocknet. Dann wird es mit fetter Farbe trocken eingerieben und in 2—3 %ige Schwefelsäure gebracht, in welcher sich die Zeichnung beim schwachen Reiben klar entwickelt. Statt der fetten Farbe kann man vortheilhaft eine Lösung von weissem Schellack (5 Thle.) in absolutem Alkohol (100 Thle.), welcher Rebenschwarz (15 Thle.) zugesetzt wurde, auf die mit Wasser entwickelte und dann getrocknete Kopie auftragen. Man bringt dann in ein Bad von

---

[1]) Traité pratique des emaux photographiques, Paris 1885.
[2]) British Journal Phot. 1889, 393.
[3]) Photogr. Mitthl. 18. Bd. S. 240.
[4]) Photogr. Corresp. 1874, S. 2, 8 und 29.
[5]) D. R. P. Nr. 10443, siehe ferner Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1891, S. 527.

verdünnter Schwefelsäure (3 : 100), in welcher sich die belichteten Theile ablösen, während an den Stellen des Papiers, wo die Faser beim Entwickeln blossgelegt wurde, die Farbe haften bleibt.

Eiweisschromatverfahren.

Das Eiweisskopierverfahren wird nicht nur für Strichreproduktionen, sondern auch für direkte Kopien auf Zink zum Zwecke der Herstellung von Autotypien benutzt.

Zur Ausführung dieses Verfahrens ist ein verkehrtes Hautnegativ erforderlich. Die Zinkplatte wird mit Wasser und Kreide gereinigt und nass oder trocken mit lichtempfindlicher Chromateiweislösung übergossen. — Die Chromateiweisslösung wird folgendermassen hergestellt: Man löst einerseits

Wasser	60 ccm,
Ammoniumbichromat	3 g,
Alkohol	9 ccm,

und fügt Ammoniak bis zur hellgelben Farbe der Flüssigkeit hinzu.

Andererseits schlägt man frisches Hühnereiweiss zu Schnee und lässt das flüssige Eiweiss über Nacht absetzen. Dieses wird zu gleichen Theilen mit obiger Chromatlösuug vermischt; wenn die Eier nicht frisch sind (Kalkeier), muss man relativ mehr Eiweiss nehmen. Von den mit dem Chromateiweiss übergossenen Zinkplatten lässt man den Ueberschuss der Flüssigkeit ablaufen und lässt freiwillig oder bei gelinder Erwärmung trocknen. Hierauf wird das Bild kopiert und nach einer der folgenden Methoden entwickelt.

a) Anwendung einer Harzlösung. Für dieses Verfahren ist es gut, die Zinkplatte vor dem Ueberziehen mit der Chromateiweisslösung mit Alaun- und Salpetersäure (siehe S. 17) anzurauhen. Die Kopie auf der Chromateiweissschichte wird mit folgender Lösung übergossen:

Chloroform	380 Theile,
Rektifiziertes Benzol	70 „
Absoluter Alkohol	33 „
Mastix	3 „
Methylviolett	4 „

Nach dem Trocknen des Harzüberzuges legt man in Wasser und reibt nach einiger Zeit die Oberfläche zart mit Baumwolle, bis das Bild entwickelt ist und mit blauvioletter Farbe auf der Platte steht. Dann ätzt man mit schwacher Salpetersäure und Gummilösung schwach an, trocknet und reibt in der bekannten Weise mit fetter Farbe an, wonach die eigentliche Aetzung erfolgt.

b) Anwendung von fetter Farbe. Die Kopie auf der mit Chromateiweiss überzogenen Zinkplatte wird mittels der Walze mit lithographischer Kreidefarbe, welche mit sehr wenig Firniss verdünnt ist, eingeschwärzt, dann in kaltes Wasser gelegt, durch sanftes Reiben mit Baumwolle entwickelt, getrocknet, mit Harzpulver (Kolophonium, Asphalt u. s. w.) eingestaubt, angeschmolzen, retouchiert und geätzt.

Molybdän.

Symb. = Mo. AG. = 95,8.

Findet sich hauptsächlich in zwei Mineralien, im Molybdänglanz (Wasserblei) und im Gelbbleierz. Das Molybdän ist ein weisses Metall, welches das spez. Gewicht = 8,6 besitzt. Beim Glühen an der Luft wird es zu Molybdäntrioxyd $Mo\,O_3$ oxydiert. Annalog den Chromaten leiten sich von diesem eine Reihe von Salzen ab, welchen entweder die normale Molybdänsäure $H_2\,Mo\,O_4$ oder Polysäuren zu Grunde liegen z. B. $K_2\,Mo\,O_4$, $K_2\,Mo_2\,O_7$, $K_2\,Mo_3\,O_{10}$, $K_6\,Mo_7\,O_{24}$ u. s. w.

Das wichtigste Salz ist das Ammoniummolybdat $(NH_4)_2\,Mo\,O_4$, welches durch Auflösen von Molybdäntrioxyd in Ammoniak erhalten wird. Das im Handel vorfindliche Salz wird durch Eindampfen der

Lösung von Molybdänsäure in Ammoniak bei gelinder Wärme bis zur Krystallisation erhalten und ist heptamolybdänsaures Ammoniak, welches der Formel $Mo_7 O_{24}(NH_4)_6, + 4 H_2 O$ entspricht und haltbarer als das erstere Salz ist. Ammoniummolybdat dient als Reagenz auf Phosphorsäure, indem es in der mit Salpetersäure versetzten Lösung eines Phosphates einen gelben Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat $11 MoO_3 \cdot PO_4(NH_4)_3 + 6 H_2 O$ bildet.

Lässt man auf Molybdänsäurelösungen Reduktionsmittel einwirken, so werden verschiedene niedere Oxyde gebildet und die Lösungen färben sich blau ($Mo_3 O_8$) dann grün, endlich braunroth und zuletzt gelb (Molybdänsesquioxyd $Mo_2 O_3$).

Auch das Licht bewirkt Reduktion der Molybdänsäure. Lösungen von Ammoniummolybdat sind wenig lichtempfindlich. Die Lichtempfindlichkeit solcher Lösungen wird aber durch Zusatz von Alkohol, Zucker, organischen Säuren u. A. wesentlich gesteigert. Solche Flüssigkeiten färben sich bereits nach einer Viertelstunde im Sonnenlichte intensiv blau. Liesegang[1]).

Die photographischen Eigenschaften der molybdänsauren Salze untersuchte neuerer Zeit H. Niewenglowsky[2]), Derselbe präparierte gelatiniertes Papier mit einer Lösung von Molybdänsäure, welche er durch Umsetzung von Bariummolybdat mit der zur Ausfällung des Bariums nöthigen Menge Schwefelsäure darstellt, trocknet und belichtet, wodurch ein grünes Bild erhalten wird. Das käufliche Ammoniummolybdat giebt, wenn man gelatiniertes Papier mit der $5\,^0/_0$igen Lösung präpariert und trocknet, unter einem Negative belichtet ein blaues Bild, das aus dem Oxyde $Mo_3 O_8 (2 Mo O_3 \cdot Mo O_2)$ besteht.

Wolfram.

Symb. = W. AG. = 183,6

Das Wolfram ist kein sehr seltenes Element, es kommt gebunden an Kalk im Scheelith, an Eisen (Wolframerz) u. s. w. vor. Das aus dem Trioxyd dargestellte Wolframmetall bildet ein graues Pulver vom spez. Gewichte 19,12, welches bei sehr hoher Temperatur schmilzt und dann eine weisse spröde Masse darstellt. Es bildet drei Oxyde $WO_2, W_2 O_5$ und WO_3, von denen das Trioxyd mit starken Basen Salze bildet. Durch Auflösen von Wolframtrioxyd in Alkalien erhält man Lösungen der Alkaliwolframate, welche heiss mit Säuren zersetzt gelbe Wolframsäure abscheiden. Die Wolframsäure $H_2 WO_4$ wird als Pigmentfarbstoff (Mineralgelb), zur Herstellung von Druckfarben verwendet und eignet sich sehr gut zur Hervorbringung grüner Farbmischungen.

Von den Salzen der Wolframsäure ist das Natriumwolframat das bekannteste; demselben kommt die Zusammensetzung $Na_2 WO_4 + 2 H_2 O$ zu. Das Natriumwolframat wird durch Schmelzen von Wolframerz mit Soda erhalten; es bildet farblose Krystalle von herb-

[1]) Photogr. Arch. 1893. S. 193.
[2]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1895. S. 24.

metallischem Geschmack, welche sich in Wasser leicht lösen. Die Lösung reagiert alkalisch.

Es wird im Kattundruck als Beizmittel, ferner zum Inprägnieren von Stoffen, um diese feuersicher zu machen, und in der Photographie zur Herstellung von Goldtonbädern verwendet.

Solche Tonbäder eignen sich gut für Albuminpapierkopien und sind auch zum Tonen des Protalbinpapieres verwendbar.

Ein solches Tonbad erhält man z. B., wenn man 1 Liter Wasser, 20 g Natriumwolframat und 5 g Borax löst und einige Stunden vor dem Gebrauche zu je 100 ccm, dieser Vorrathslösung 10 ccm Goldchloridlösung (1 : 100) fügt. Für Protalbinpapier ist diese Lösung auf das Doppelte zu verdünnen und der Boraxgehalt auf 0,5 g pro 1000 ccm herabzusetzen.

Mischungen von Natriumwolframat mit Rhodanammonium und Gummi werden an den belichteten Stellen unlöslich, während die unbelichteten löslich bleiben (Liesegang).[1])

Von weiteren Salzen der Wolframsäure ist das Calciumwolframat in krystallisierter Form, sowohl der Scheelith als auch das künstliche Präparat wie man es durch Glühen von Natriumwolframat mit Chlornatrium und Chlorcalcium in einem Tiegel und Ausziehen der Schmelze mit Wasser erhält[2]), zu nennen. Weisses krystallinisches Pulver, welches, da es beim Auftreffen von Röntgenstrahlen, fluoresziert zur Herstellung von Fluoreszenzschirmen und Verstärkungsschirmen bei photographischen Aufnahmen mit solchen Strahlen dient. (Edison). Besser soll sich zu diesem Zwecke eine feste Lösung von Kupferwolframat in Calciumwolframat eignen (W. Arnold)[3]).

Das Bariumwolframat ist ein weisses schweres Pulver, welches die Vorzüge des Bleiweisses (gute Deckung) und jene des Zinkweisses (Unveränderlichkeit an schwefelwasserstoffhältiger Luft) vereinigt. Es findet als weisse Farbe an Stelle des Bleiweisses eine, wenn auch beschränkte Anwendung.

Das Nickelwolframat ist hellgrün, das Chromowolframat dunkelgrün, das Kobaltowolframat violett (wird durch Glühen prachtvoll blau) — Stannowolframat ist indig blau (Thessies-Blau) — Ferriwolframat ist chamois gefärbt. Diese Salze finden als Wolframfarben Verwendung.

Endlich sind die Wolframbroncen — und zwar die Safranbronce, (Wolframoxyd-Natriumwolframat,) die Magentabronce- (Wolframoxyd-Kaliumwolframat) und das Gemische beider Salze: das Wolframviolett zu erwähnen. Das erstere Salz, „wolframsaures Wolframoxydnatron" bildet prachtvoll goldgelbe, glänzende Blättchen — das analoge Kalisalz violette kupferglänzende Nadeln. — Beide Salze sind ausserordentlich beständig und werden von den Säuren und Alkalien fast nicht angegriffen, eignen sich daher sehr gut zur Herstellung von Broncefarben.

---

[1]) Photogr. Arch. 1894. S. 65.
[2]) Photogr. Wochenbl. 1896. S. 205.
[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie 1896. S. 602.

Uran.

Symb. = U. AG. = 238,8 (239).

Das Uran kommt nicht gediegen, sondern stets verbunden mit anderen Elementen in einigen seltenen Mineralien vor. Es ist stahlgrau, hat das spez. Gew. = 18,7 und verbrennt an der Luft erhitzt unter lebhafter Lichterscheinung zu Uranooxyd.

Uranoverbindungen

sind grün oder braun gefärbt und leicht oxydierbar.

Uranooxyd (Uranoxydul) UO_2, MG. = 271 ist ein braunes bis braunschwarzes Pulver, welches metallisch glänzt und leicht Sauerstoff aufzunehmen vermag. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von Uranosulfat $U(SO_4)_2$ und in Salpetersäure, wobei es oxydiert wird. Durch Erhitzen des Uranooxydes im Chlorwasserstoffstrome wird Uranochlorid (Uranchlorür) UCl_4, MG. = 380,6 erhalten, es krystallisiert in grünen Oktaedern, ist leicht in Wasser löslich und wirkt analog den Ferrosalzen stark reduzierend.

Uraniverbindungen.

Die Uranisalze haben meist eine gelbe Farbe, die Lösungen reagieren sauer und sind wie jene aller löslichen Uransalze giftig. Alkalien fällen gelbe Uranate. Die Uranate sind bezüglich ihrer Zusammensetzung den Dichromaten ähnlich. $K_2U_2O_7$, $Na_2U_2O_7$ u. s. w. Die Uraniverbindungen enthalten alle Sauerstoff und man betrachtet sie daher als Verbindungen des Radikals Uranyl UO_2.

Uranioxyd (Urantrioxyd, Uranyloxyd) UrO_3, MG. = 287 wird durch Erhitzen des Nitrates als rothes Pulver erhalten, beim weiteren Erhitzen geht es in das grüne Oxyduloxyd U_3O_8 über.

An der Luft ist es beständig, in Säuren löst es sich und bildet Uransalze, mit starken Basen giebt es Salze, Uranate.

Uranylhydroxyd $UrO_2(OH)_2$, MG. = 305 wird durch Erhitzen des Nitrates und Auskochen des Rückstandes mit Wasser als gelbes Pulver erhalten.

Uranylnitrat (Urannitrat, salpetersaures Uranyl) $UO_2(NO_3)_2 + 6H_2O$, MG. = 503. Entsteht, wenn man ein Oxyd des Urans in erwärmter Salpetersäure löst. — Gelbe grünlich schimmernde Krystalle, welche sich in Wasser mit gelber Farbe lösen, und auch in Alkohol und Aether löslich sind. Beim Erhitzen schmilzt es zuerst, verwandelt sich dann in ein basisches Salz und giebt schliesslich Uranioxyd resp. Oxyduloxyd. Alkalien fällen aus wässerigen Uranylnitratlösungen Uranate. Die Uranylsalze geben mit Ferrocyankalium einen braunen Niederschlag von Uranferrocyanid, während Ferricyankalium keine Fällung hervorbringt.

Das Uranylnitrat wird in der Photographie häufig verwendet. Zur Verstärkung von Bromsilbergelatinenegativen werden nach E. Vogel[1]) 50 ccm einer Lösung vom rothem Blutlaugensalz (1:100) mit 50 ccm Urannitrat-Lösung (1:100) und 10—12 ccm Essigsäure gemischt.

---

[1]) Eders Recepte und Tabellen, IV. Auflage, S. 25.

Die Platten verstärken sich in diesem Bade mit rothbrauner Färbung. Der gemischte Verstärker hält sich nur wenige Tage lang.

Die Wirkung dieser Verstärkungsmethode beruht darauf, dass sich das Silber des Bildes mit dem Ferricyankalium in Ferrocyansilber und Ferrocyankalium umsetzt, welche auf das Uranylnitrat in der angegebenen Weise unter Bildung eines braunrothen Niederschlages von Ferrocyanuran einwirken.

Selle[1]) benutzte den Uranverstärker bereits 1865 für Kollodionplatten, erverwendet hierzu folgende Mischung: Uranylnitrat 10, Ferricyankalium 10 und Wasser 500—1000 Thle.

Uranylnitrat wird zum Abschwächen von Positivbildern empfohlen. Eine derartige Abschwächung erhält man, wenn man nach E. Valenta[2]) ein Liter Fixiernatronlösung (1 : 4) mit 10 ccm Urannitratlösung (1 : 10) vermengt. Urannitratlösungen können ferner mit Vortheil zum Tonen (Rötel) von Celloidin- oder Aristokopien verwendet werden, hierzu dient z. B. eine Lösung von Thiosinamin, welche mit Urannitratlösung versetzt wurde. Nach Valenta[3]) eignet sich hierzu folgende Flüssigkeit: Thiosinamin 5 g, Wasser 800 ccm, Urannitratlösung (1 : 10) 5—10 ccm.

Namias wendet Gemische von Ferricyankalium- mit Urannitratlösung, Rhodanammonium, Eisessig und Wasser als Tonungsmittel für Positivbilder an.

v. Hübl empfahl diese Methode zum Brauntonen der schwarzen Platindrucke[4]), er verwendet sehr verdünnte Lösungen von Uranylnitrat und Ferricyankalium bei Gegenwart von reduzierenden Körpern: Rhodanammonium, Natriumsulfit, Thiosinamin u. A. zu diesem Zwecke. Das entstehende Ferrocyanuran scheint sich nur an jenen Stellen, wo metallisches Platin vorfindlich ist, niederzuschlagen, da die Weissen sich nicht verändern.

Das Uranylnitrat ist, wenn es mit organischen Substanzen in Berührung kommt, lichtempfindlich und wird dabei zu Uranosalz reduziert. Wenn man daher ein mit der Lösung eines Uranylsalzes getränktes und dann getrocknetes Papier unter einem Negative belichtet, so erhält man ein schwaches grünes Bild, welches mit entsprechenden „Hervorrufern" behandelt, kräftig in der entsprechenden Farbe (Silbersalze: schwarz; Goldsalze: violett; Ferricyankalium: rothbraun) hervortritt.[5])

Wothly verwendete Uranylnitrat mit Silbersalzen in einem entsprechenden inaktiven Mittel (Kollodion), gelöst als lichtempfindliche Schichte im Kopierprozesse. Man stellt das Urankollodion nach Ost in der Weise her, dass man eine alkoholische Uranylnitratlösung 1 : 2 (9 Thle.) mit Silbernitratlösung 1 : $^1/_2$ (1 Thl.) mischt und Kollodion, (16 Thle.) welches geringe Mengen von Ricinusöl und Canadabalsam enthält zufügt. Man giesst die Lösung auf Papier. Belichtet wird unter einem Negative, wobei man ein braunes Bild erhält. Es entsteht nämlich unter dem Einflusse des Lichtes Uranosalz, welches das Silbersalz reduziert. Die

[1]) Pbotogr. Arch. 1865, S. 326 u. 393.
[2]) Photogr. Corresp. 1894. S. 116.
[3]) Photogr. Corresp. 1894. S 118.
[4]) Photogr. Corresp. 1894, siehe auch S. 199 in diesem Buche.
[5]) Eders Handb. der Photogr. 13. Heft 1888, S. 207.

Bilder werden mit verdünnter Essigsäure (1 : 250) gewaschen, in einem Rhodangold-Tonbade getont und dann fixiert; das Verfahren führt nach seinem Erfinder den Namen „Wothlytypie“. Auch Mischungen von Uranylnitrat mit Kollodion und Platin- oder Palladiumsalzen können zur Bilderzeugung dienen.

Uranylchlorid (Uranoxychlorid, Uranchlorid) UO_2Cl_2, MG. = 341,8 wird durch Eindampfen von Uranylnitrat mit Salzsäure erhalten und stellt eine gelbgraue zerfliessliche Masse dar, welche sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst.

Das Uranylchlorid ertheilt nach E. Valenta der Chlorsilberkollodionemulsionen für den Auskopierprozess, wenn es an Stelle anderer Chloride theilweise oder ganz zum Chlorieren verwendet wird, die Eigenthümlichkeit, dass mit solchen Emulsionen hergestellte Papiere sehr harte Kopien liefern, d. h. dass dieselben eine sehr kurze nur wenig Tonabstufungen enthaltende Skala (kurze Gradation) zeigen. Solche Papiere eignen sich daher für dünne kraftlose verschleierte Negative, mit denen sie immer noch brillante Kopien geben[1]).

Fällt man ein Uranylsalz mit Natronlauge, so erhält man einen gelben Niederschlag von Natriumuranat $Na_2U_2O_7$, welches Salz als Farbe den Namen Urangelb führt und in der Glas- und Porzellanmalerei sowie zur Herstellung des gelbgrünen Uranglases Verwendung findet.

Gruppe des Zinns.

Zinn, Titan, Germanium, Zirkonium und Thorium.

Zinn.

Symb. = Sn. AG. = 118,8.

Das Zinn ist ein schon seit den ältesten Zeiten bekanntes Metall, obwohl es sich nicht im gediegenen Zustande, sondern nur gebunden in der Natur vorfindet. Es wird aus seinem Haupterze, dem Zinnstein, durch Schmelzen des entsprechend vorbereiteten Materiales mit Kohle und Zusatz von etwas Kalk gewonnen. Reines Zinn ist fast silberweiss, hat das spez. Gew. = 7,3, ist ziemlich weich, knirscht beim Biegen (Zinngeräusch) und schmilzt bei 231° C. An der Luft verändert es sich nur wenig, weshalb es zum Schutze für Eisengegenstände verwendet wird (Weissblech, verzinnter Draht u. s. w.). Im geschmolzenen Zustande oxydiert es sich oberflächlich, sehr stark erhitzt verbrennt es zu Zinndioxyd SnO_2.

Das Zinn findet ferner Verwendung als Zusatz zum Schriftmetalle beim Hintergiessen von Galvanos, ferner zur Herstellung verschiedener Legierungen (Bronce, Kanonenmetall, Britanniametall, Schnellloth u. A.).

Mit Sauerstoff giebt es zwei Verbindungen: das Stannooxyd (Zinnmonoxyd) und das Stannioxyd (Zinndioxyd), welches letztere

---

[1]) Photogr. Corresp. 1895, S. 378.

den Charakter einer Säure insofern besitzt, als es mit starken Basen Salze zu bilden vermag, weshalb es auch den Namen Zinnsäure führt.

Stannoverbindungen.

Stannooxyd (Zinnmonoxyd, Zinnoxydul) SnO, MG. = 134,8 entsteht beim Erhitzen von Zinnoxydulhydrat $Sn(OH)_2$ in einer inaktiven Atmosphäre als schwarzbraunes Pulver, welches an der Luft erhitzt zu Zinndioxyd verbrennt.

Stannohydroxyd (Zinnoxydulhydrat) MG. = 152,8 wird durch Fällung einer Stannochloridlösung mit Natriumcarbonat als weisser Niederschlag erhalten. Es ist in Kalilauge löslich und diese Lösung scheidet beim langsamen Erhitzen schwarze Krystalle von Zinnmonoxyd ab. Beim Kochen der Lösung wird Kaliumstannat K_2SnO_3 gebildet und metallisches Zinn ausgeschieden.

Das Hydroxyd bildet beim Auflösen in Säuren Salze, von denen das Stannochlorid (Zinnchlorür, Zinndichlorid) $SnCl_2 + 2\,H_2O$, MG. = 225,6, ein kräftiges Reduktionsmittel darstellt, welches in der Färberei unter dem Namen „Zinnsalz" verwendet wird. Die Lösung absorbiert an der Luft Sauerstoff und es scheidet sich basisches Zinnchlorür ab. Das Zinnchlorür findet als Reduktionsmittel zur Fällung von Metallen (Silber, Quecksilber) Anwendung. Es dient ferner als chemischer Sensibilisator in der Photochromie, indem es die Bildung von Silbersubchlorid befördernd wirkt. Eine Zinnchlorürlösung, welche etwas Chlorid enthält, giebt mit Aurichlorid einen purpurfarbigen Niederschlag (Purpur des Cassius) welcher in der Porzellanmalerei als Farbe verwendet wird. Durch Auflösen von Zinn in Schwefelsäure erhält man Stannosulfat.

Leitet man in eine Zinnchlorürlösung Schwefelwasserstoff, so fällt Stannosulfid (braunes Zinnchlorür, Zinnmonosulfid) SnS, MG. = 150,8, welches sich in konzentrierter Salzsäure löst. In Alkalimonosulfidlösungen ist es unlöslich; aus Polysulfidlösungen (gelbes Schwefelammonium) nimmt es erst Schwefel auf und löst sich dann zu Sulfostannaten z. B. K_2SnS_3. Aus diesen Lösungen scheiden Säuren, gelbes Stannisulfid (Zinndisulfid) SnS_2 aus.

Einige Oxydulsalze des Zinns verhalten sich dem Lichte gegenüber umgekehrt, wie die meisten lichtempfindlichen Metallsalze; sie werden nicht reduziert, sondern oxydiert. (Liesegang). Man kann daher z. B. auch auf mit Stannobromidlösung getränktem Papier durch Kopieren unter einem Diapositive und Entwickeln mit Silbernitratlösung ein Silberbild erhalten, indem das unbelichtete Stannobromid Silber aus der Entwicklerlösung reduziert. Nach Liesegang[1]) wirken Ameisensäure, Milchsäure, insbesondere aber Natriumarsenit fördernd auf die Lichtempfindlichkeit des Stannobromides. Lichtempfindliches Zinnpapier lässt sich auch mit gewissen organischen Verbindungen (z. B. p-Amidophenol) entwickeln, welche Körper bei der Entwicklung des

[1]) Photogr. Arch. 1893. S. 243.

unter einem Negative belichteten Zinnpapieres oxydiert werden und so ein Bild geben, das aus dem betreffenden dabei entstandenen Farbstoffe besteht.

Stanniverbindungen.

Stannioxyd (Zinndioxyd, Zinnsäureanhydrid) SnO_2, MG. = 150,8 findet sich in der Natur als Mineral (Zinnstein). Es ist sehr schwer schmelzbar und verhält sich den Säuren gegenüber wie eine schwache Base. Die Verbindung H_2SnO_3 wird erhalten, wenn man Stannichlorid mit Ammoniak fällt und wenn man Zinn mit Salpetersäure oxydiert.

Sie stellt in beiden Fällen ein weisses Pulver dar, nur ist dasselbe im ersteren Falle in Säuren leicht löslich, während es im letzteren unlöslich ist. Die Verbindung tritt also in zwei Modifikationen auf. Sie bildet in beiden Fällen mit Metallen Salze; man bezeichnet die lösliche Verbindung als Zinnsäure, die unlösliche als Metazinnsäure.

Das Natriumsalz der Zinnsäure, das Natriumstannat $Na_2SnO_3 + 4H_2O$ bildet farblose Krystalle und führt im Handel den Namen Präpariersalz. Es wird als Beize im Kattundruck verwendet.

Stannichlorid (Zinnchlorid, Zinntetrachlorid) $SnCl_4$, MG. = 260,0, entsteht beim Erhitzen von Zinn im Chlorgasstrome und beim Auflösen von Zinn in Königswasser.

Es bildet eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, welche mit wenig Wasser ein krystallinisches Hydrat bildet und sich in viel Wasser klar löst. Zinntetrachlorid wird in der Färberei verwendet.

Es wirkt dem Eisenoxalatentwickler zugesetzt als Beschleuniger.

Nansand[1]) empfiehlt folgenden Oxalatentwickler mit Zinnchloridzusatz: Zinnchlorid 3, Oxalsäure 2, Kaliumoxalat 40, Eisenvitriol 5 und Wassser 500 Thle. Oxalsäure und Zinnchlorid werden in Wasser gelöst, gekocht und dann das Kaliumoxalat und zuletzt der Eisenvitriol aufgelöst. Der Entwickler soll sehr energisch wirken.

Stannisulfid (Zinnsulfid, Zinndisulfid, zweifach Schwefelzinn) SnS_2, MG. = 182,8, entsteht als gelbbrauner Niederschlag, wenn Zinnchlorid mit Schwefelwasserstoff gefällt wird, während es auf trockenem Wege durch Sublimation eines Gemenges von Zinnamalgam mit Schwefel und Salmiak in Form goldgelber krystallinischer Schuppen (Mussivgold) erhalten wird. Dasselbe hat ein spez. Gew. = 4,6 und fühlt sich fettig an. Man benutzt es an Stelle von Goldbroncepulver zum Bedrucken von Cartons für Photographien. Obwohl es sich als sehr widerstandsfähig gegen Säuren (Salzsäure, verdünnte Salpetersäure) zeigt, bewirkt es dennoch, wenn beim Aufbringen auf die Schrift Stäubchen an jenen Stellen der Cartons kleben bleiben, wo das Bild aufgezogen wird, das Entstehen von weissgelben Punkten in der Bildschichte.

An das Zinn schliessen sich die seltenen Elemente dieser Gruppe, das Titan, Germanium, Zirkonium und das Thorium an, welche hier eine kurze Besprechung finden sollen.

---

[1]) Photogr. Chron. 1895, S. 275.

Titan. Symb. = Ti. AG. = 48,0 ist ein seltenes Element, welches in Bezug seiner chemischen Eigenschaften sich sehr an das Zinn anschliesst.

Das in diese Gruppe gehörige Germanium Symb. = Ge, AG. = 72,3, ist noch viel seltener, indem es bisher nur in Argyrodite und in sehr kleiner Menge im Euxenit gefunden wurde.

Dagegen ist das Zirkonium Symb. = Zr, AG. = 90,4 häufiger, es bildet das Mittelglied zwischen Zinn und Silicium und tritt wie dieses letztere Element in verschiedenen allotropen Modifikationen auf. Das Zirkoniumoxyd ZrO_2 ist ein weisses sehr schwer zum Sintern zu bringendes Pulver, welches selbst im Knallgasgebläse nicht schmilzt, aber ein intensiv weisses Licht ausstrahlt, weshalb es an Stelle des Kalkes zur Herstellung von Hydroxygengaslicht zu Projektionszwecken, in der Mikrophotographie u. s. w. verwendet wird. (Siehe S. 6).

Thorium Th = 231,9 ist ein seltenes Element, welches sich in mehreren Mineralien z. B. in Thorit findet. Es bildet farblose Salze, von denen das Nitrat zur Herstellung der Glühstrümpfe für das Auersche Gasglühlicht verwendet wird. (Siehe S. 123).

Antimongruppe.

Antimon, Wismuth, Vanadin, Niob, Tantal.

Antimon.

Symb. = Sb. AG. = 119,6.

Das Antimon kommt sowohl gediegen als an verschiedene Elemente gebunden in der Natur vor, das häufigste Erz ist der Antimonglanz oder das Grauspiessglanzerz Sb_2S_3, aus dem es durch Erhitzen mit dem halben Gewichte Eisen als weisses, glänzendes, krystallinisches Metall erhalten wird, welches sehr spröde ist, bei 450° C. schmilzt und bei Weissgluth verdampft. Es hat das spez. Gew. = 6,75. An der Luft erhitzt verbrennt es zu Antimontrioxyd Sb_2O_3, Salpetersäure oxydiert es zu Antimonsäure, Salz- oder Schwefelsäure löst es nicht, von Königswasser wird es dagegen leicht gelöst.

Das Antimon findet Verwendung zur Herstellung einer Anzahl von Pigmentfarben, ferner zur Bereitung verschiedener Legierungen, unter denen das Letternmetall die wichtigste ist. Dasselbe besteht aus Blei mit wechselndem Antimon- (15—25%) und Zinngehalt (0—22%). Das Stereotypmetall besteht gewöhnlich aus 100 Thln. Blei, 15 Thln. Antimon und 3 Thln. Zinn.

Sehr fein vertheiltes Antimon dient als Anstrichfarbe (Eisenbronce).

Käufliches Antimon enthält fast immer Blei, Eisen, häufig auch Arsen, Kupfer und Schwefel. Verhältnismässig reines Metall zeigt, wenn es in Kegelformen gegossen wird, an der Grundfläche in Folge eintretender Krystallisation einen breitstrahligen Stern (Regulus antimoni

stellatus). Arsenhaltiges Antimonmetall giebt auf der Kohle vor dem Löthrohr einen Knoblauchgeruch.

Die Oxyde des Antimons entsprechen jenen des Arsens und es existiert ausser den beiden Oxyden Sb_2O_3 und Sb_2O_5 noch ein drittes Sb_2O_4.

Antimontrioxyd (Antimonoxyd, Antimonigsäure-Anhydrid) Sb_2O_3, MG. = 287,2 bildet sich, wenn Antimonmetall an der Luft verbrennt oder wenn das Trichlorid mit Natriumcarbonat versetzt wird:

$$2\,SbCl_3 + 3\,Na_2CO_3 = Sb_2O_3 + 6\,NaCl + 3\,CO_2.$$

Weisses Pulver in Salzsäure leicht zu Trichlorid löslich, in Weinsteinlösung löst es sich zu Kaliumstibiotartrat (Brechweinstein). Die Salze, welche das Antimontrioxyd bildet, leiten sich von den Hydraten $Sb(OH)_3$ und $SbO\cdot OH$ ab. Dem ersteren entspricht z. B. das Antimonsulfat $Sb_2(SO_4)_3$, dem letzteren das Antimonylsulfat $(SbO)_2SO_4$. (Man bezeichnet die Gruppe SbO als Antimonyl).

Antimonpentoxyd (Antimonsäure-Anhydrid) Sb_2O_5, MG. = 319,2 bildet ein hellgelbes Pulver, welches beim Glühen in das Oxyd Sb_2O_4 übergeht. Es bildet Salze, aus denen Salpetersäure die Antimonsäure $HSbO_3$ abscheidet. Aus dem Pentachlorid $SbCl_5$ scheidet sich bei Wasserzusatz ein weisser Niederschlag die Pyroantimonsäure $H_4Sb_2O_7$ ab, deren Natronsalz in Wasser schwer löslich ist.

Antimontrichlorid $SbCl_3$, MG. = 225,8 wird durch Einwirkung von Chlorgas auf Antimonmetall als weiche butterartige Masse (Antimonbutter) erhalten. Es schmilzt bei 72° C. und siedet bei 180° C. Giesst man die Lösung des Antimontrichlorides in Wasser, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher sich in ein Pulver von nadelförmigen Krystallen, das Algarothpulver $2\,SbOCl\cdot Sb_2O_3$ verwandelt. Das Antimonoxychlorid $SbOCl$ erhält man durch Erhitzen von Antimontrichlorid mit Weingeist auf 160° C.

Das Antimonpentachlorid $SbCl_5$, MG. = 296,6 ist eine an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen in das Trichlorid und in Chlor zerfällt.

Antimontrisulfid Sb_2S_3, MG. = 335,2 findet sich in der Natur als Grauspiessglanz; künstlich wird es durch Fällen einer salzsauren Antimonlösung mit Schwefelwasserstoff als amorphes orangefarbiges Pulver erhalten.

Antimonpentasulfid Sb_2S_5, MG. = 399,2 ist ein schön orangefarbenes Pulver und führt in der Pharmacopoea der Namen Goldschwefel. Es wird dargestellt, wenn man Natriumsulfantimoniat (Schlippe'sches Salz) mit Salzsäure zersetzt:

$$2\,Na_3SbS_4 + 6\,HCl = Sb_2S_5 + 6\,NaCl + 3\,H_2S.$$

Natriumsulfantimonat (Schlippesches Salz) $Na_3SbS_4 + 9H_2O_2$ MG. = 481 wird erhalten durch Erhitzen von 8 Thln. trockenem Glaubersalz, 4 Thle. Antimontrisulfid und 2 Thle. Kohle; zur Schmelze wird 1 Thl. Schwefel gesetzt; nach dem abermaligen Schmelzen und Erkaltenlassen wird die Masse mit Wasser ausgekocht und die filtrierte Flüssigkeit zur Krystallisation eingedampft.

Das Natriumsulfantimonat bildet grosse gelbe Krystalle, welche sich an der Luft mit einer braunen Schichte von Natriumpentasulfid bedecken. Es ist leicht in Wasser löslich (1:3), die Lösung reagiert alkalisch.

Es dient zum Verstärken von Negativen. Das Silberbild wird durch Behandeln des Negatives mit einer Jod-Jodkaliumlösung in Jodsilber oder durch Behandeln mit Kaliumdichromatlösung (3 Thl. Dichromat in 500 Thle. Wasser) und Salzsäure (10 Thle.) in Chlorsilber übergeführt und hierauf in eine Auflösung von 10 Thln. Schlippe'sches Salz in 100—200 Thle. Wasser und 5 Thle. Ammoniak getaucht, in welcher es eine rothbraune Farbe annimmt (zuerst von Carey Lea angegebene Verstärkung)[1]. Die Verstärkung beruht auf der Bildung von Schwefelsilber neben jener von Antimonsulfid und ist sehr ausgiebig.

Mit Wasserstoff bildet das Antimon eine dem Arsenwasserstoffe analoge Verbindung: SbH_3, MG. = 122,6, welcher Antimonwasserstoff durch Zersetzen einer Legierung von Zink und Antimon mit Salzsäure erhalten werden kann. Farbloses Gas, welches mit bläulicher Flamme verbrennt und Sb_2O_3 dabei abscheidet. Beim Durchleiten durch ein glühendes Glasrohr giebt es ähnlich wie Arsen einen Metallspiegel. Es ist giftig wie alle löslichen Verbindungen des Antimons. Unter dem Einflusse des Lichtes reagiert es auf Schwefel unter Bildung von Schwefelantimon. Spiller[2].

Antimonfarben.[3]

Mit Hülfe von Antimonsalzen werden eine Reihe von Pigmentfarben hergestellt, welche zum Theil im Farbendruck Verwendung finden. Es sind dies folgende Farbstoffe:

Antimongelb wird durch Schmelzen von Wismuth, Schwefelantimon und Kalisalpeter und hierauf des ausgelaugten Rückstandes von antimonsaurem Wismuth mit Salmiak und Bleiglätte dargestellt. Das Antimongelb ist ein schöngelbes schweres Pulver, welches sich mit Firnissen leicht verreiben lässt.

Antimonorange wird aus Bariumsulfantimonit dargestellt; dieses letztere wird in Wasser gelöst, durch Kochen mit Schwefel in eine dem Schlippe'schen Salze analog zusammengesetzte Verbindung übergeführt und die so erhaltene Lösung mit Schwefelsäure zersetzt, wobei man ein Gemenge von Antimonpentasulfid und Permanentweiss erhält, dem etwas freier Schwefel beigemengt ist, was die Verwendung als Farbe nicht stört.

Antimonzinnober ist rothes Antimonsulfid, welches im Grossen durch Einwirkung von Calciumthiosulfat auf Antimonchlorid in der Wärme hergestellt wird (Kopp). Das Antimonzinnober stellt ein feines rothes in Wasser und Alkohol sowie in Oelen unlösliches Pulver dar, welches von verdünnten Säuren nicht angegriffen, wohl aber von kaustischen Alkalien verändert wird. Er giebt mit Firnissen gerieben ein sehr lebhaftes und reines Roth. Die damit hergestellten Farben trocknen sehr gut.

Antimonweiss. Zur Herstellung dieses Pigmentfarbstoffes wird Grauspiessglanzerz mit einer konzentrierten Eisenchloridlösung und Salzsäure bei Kochhitze behandelt. Man verdünnt die Lösung mit viel Wasser, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus und führt denselben (Algarothpulver) durch Behandeln mit Soda in Antimonoxyd (Antimonweiss) über.

---

[1]) Photogr. Arch. 1865. S. 113 u. 145.

[2]) Fortschr. d. Phys. 1876. S. 621.

[3]) Siehe Dr. St. Mierzinsky, Die Erd- Mineral- und Lackfarben, Weimar 1881. S. 78 u. f.

Das Antimonweiss wurde als Surrogat des Bleiweisses empfohlen; es deckt sehr gut, ist an der Luft sehr beständig und wird durch Schwefelwasserstoff nicht verändert.

Wismuth.

Symb. = Bi. AG. = 208,4.

Findet sich gediegen und mit Schwefel verbunden als Wismuthglanz, aus welcher Verbindung es analog dem Antimon gewonnen wird.

Glänzend weisses, röthlich schimmerndes Metall vom spez. Gew. = 9,74, krystallisiert in grossen Rhomboedern, schmilzt bei 264° C. und verdampft bei Weissgluth. An der Luft zum Glühen erhitzt verbrennt es zu Wismuthtrioxyd Bi_2O_3, im Chlorgas entzündet sich das gepulverte Metall und verbrennt zu Trichlorid $BiCl_3$, in Salpetersäure löst es sich zu Wismuthnitrat $Bi(NO_3)_3$, MG. = 394,4. Mit kochender Schwefelsäure giebt es Wismuthsulfat $Bi_2(SO_4)_3$, MG. = 704,8. Die meisten dieser Salze geben, wenn man die saure Lösung derselben mit Wasser verdünnt, unlösliche basische Salze wie z. B. $BiOH(NO_3)_2$ $Bi(OH)_2NO_3$, $Bi_2(OH)_4SO_4$ u. s. w.

Das Trichlorid (Wismuthchlorid) $BiCl_3$, MG. = 314,6 entsteht beim Erhitzen von Wismuth in trockenem Chlorgas; es ist eine weisse Masse, welche in schönen Krystallen sublimiert. Mit Wasser zerfällt es in Oxychlorid BiOCl und Salzsäure, deshalb wird aus der starksauren Lösung durch Zusatz von viel Wasser fast alles Wismuth gefällt.

Das Sulfid Wismuthtrisulfid Bi_2S_3 wird aus Wismuthsalzlösungen durch Schwefelwasserstoff als brauner Niederschlag gefällt und ist in Schwefelammonium unlöslich.

Man benutzt das Wismuth zur Herstellung von leicht schmelzbaren Legierungen wie z. B. Pb (8), Bi (15), Sn (4) und Cd (3 Thl.), Schmp. = 60° C. Eine solche Legierung bestehend aus 3 Thln. Blei, 2 Thln. Zinn und 5 Thln. Wismuth Schmp. = 91,6 dient zum Abklatschen von Holzschnitten. Das Wismuth bewirkt die Ausdehnung beim Erstarren und damit die Schärfe des Abklatsches; auch zur Stereotypie dienen ähnliche Legierungen.

Ein basisches Wismuthnitrat dient unter dem Namen Wismuthweiss (Blanc d'Espagne) als Farbe. Es theilt mit dem Bleiweiss dessen Empfindlichkeit gegen Schwefel und wird selten mehr benutzt.

Die Wismuthsalze sind lichtempfindlich, was bereits Senebier (1782) bekannt war. Papier, welches mit Wismuthchlorid getränkt wird, bräunt sich fast ebenso schnell im Lichte wie Silberchlorid, indem das Chlorür Bi_2Cl_4 entsteht, aber die Intensität der Färbung bleibt ganz erheblich gegen jene des letzteren zurück. Die Empfindlichkeit kann durch Zusätze von Oxalsäure, Natriumoxalat, Natriumphosphat, Zucker, Leim u. A. gesteigert werden, Alkalicarbonate verhindern die Färbung im Lichte, Glycerin desgleichen. Beim Liegen im Dunkeln verschwindet die Färbung des belichteten Wismuthchlorides wieder, indem das entstandene Chlorür oxydiert wird. Liesegang.[1]) Wismuthnitrat ertheilt den Albuminbildern einen kastanienbraunen Ton (Balsamo).

[1]) Photogr. Arch. 1893. S. 177.

Vanadin.

Symb. = V. AG. = 51,2.

Das Vanadin ist ein selteneres Element. Es stellt im reinen Zustande ein graues krystallisches Pulver dar, welches sich bei näherer Betrachtung unter der Loupe als aus silberweissen Körnern bestehend erweist. Das spez. Gew. des Vanadins ist = 5,5, es oxydiert an der Luft langsam, rasch beim Erhitzen. Vanadin bildet mit Sauerstoff fünf Oxyde V_2O, V_2O_2, V_2O_3, V_2O_4 und V_2O_5, von denen das Pentoxyd V_2O_5, MG. = 182,4 basischen Oxyden gegenüber die Rolle einer Säure spielt, indem es mit denselben eine Reihe gefärbter oder ungefärbter Salze bildet. Diese Salze entsprechen bezüglich ihrer Zusammensetzung jenen der Phosphorsäuren (siehe S. 35).

Das im Handel erhältliche Ammoniummetavanadat NH_4VO_3 stellt ein weisses Pulver dar, welches sich in Wasser löst, in Salmiaklösung jedoch fast unlöslich ist und beim Glühen reines Pentoxyd hinterlässt.

Die übrigen Oxyde: V_2O, V_2O_2, V_2O_3 und V_2O_4 scheinen sämmtlich Basen zu sein, welche mit Säuren Salze zu bilden vermögen. Von diesen Letzteren wirken die der niedersten Oxydationsstufen als kräftige Reduktionsmittel. Die Salze des Vanadinoxyduls V_2O_2 haben sich bis jetzt nicht isolieren lassen und sind nur in Lösungen bekannt.

Eine solche Lösung erhält man, wenn man eine mit 50 Thln. Wasser verdünnte Lösung von Vanadinsäure in heisser konzentrierter Schwefelsäure mit Zink reduziert. Die anfangs rothe Lösung nimmt dabei erst eine blaue, dann eine grüne und endlich eine violette Färbung an. In der letzterwähnten Form enthält sie Vanadinoxydulsalz und stellt eine kräftige Entwicklungsflüssigkeit dar (Lumière), welche zur Hervorrufung des latenten Bildes benutzt werden kann.

Die Vanadinsalze sind lichtempfindlich, Lumière[1]) untersuchte diesbezüglich das Chlorür, Phosphat und Tartrat. Insbesonders geeignet zur Herstellung von Kopien erwies sich das Kaliumvanadintartrat, wie man es durch Behandeln von Vanadinpentoxyd mit Kaliumditartratlösung erhält. Die damit präparierten Papiere halten sich gut, doch ist der Preis des Vanadinpräparates ein so hoher, dass diese Art Verwendung praktisch von vornherein ausgeschlossen erscheint.

Das Natriumvanadat wird in der Photographie zur Herstellung von Lichtpausen in Anilinschwarz verwendet, H. Endemann[2]). (Siehe S. 158).

Tantal Symb. = Ta. AG. = 182 und Niob Symb. = Nb. AG. = 93,7 sind beide seltene in diese Gruppe gehörige Elemente, welche in der Natur fast immer zusammen vorkommen und in ihrem Verhalten grosse Aehnlichkeit aufweisen.

Tantal ist als schwarzes Pulver bekannt, das selbst von Königswasser nicht angegriffen wird, aber erhitzt zu Tantalpentoxyd Ta_2O_5

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1895. S. 66.
[2]) Eders Handb. d. Photogr. 13. Heft, 1888, S. 251.

verbrennt. Dieses verhält sich basischen Oxyden gegenüber als Säure; beim Behandeln mit Kalilauge erhält man Kaliumtantalat $KTaO_3$, welches durch Salzsäure unter Abscheidung von Tantalsäure zerlegt wird.

Metalle der Goldgruppe.

Gold, Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium, Iridium, Osmium.

Gold (Aurum).

Symb. = Au. AG. = 196,7

Das Gold findet sich meist gediegen; selten verbunden mit anderen Elementen in einigen Mineralien. Gediegen kommt es entweder eingesprengt im Quarz und in anderen Gesteinsarten vor oder man findet es im Gerölle und Sande von Flüssen sowie in ehemaligen Flussbetten (Goldseifen). Es wird aus dem entsprechend zerkleinerten goldführenden Gesteinen mittels Quecksilber extrahiert (Amalgamationsprozess) oder auf nassem Wege in Lösung gebracht. Aus dem goldhältigen Flusssande gewinnt man es, da es gegenüber den Sandkörnern ein hohes spezifisches Gewicht besitzt, durch Schlämmen (Waschgold).

Das Gold hat eine gelbe Farbe, starken Glanz und ist im reinen Zustande sehr weich und dehnbar, aus 0,06 g Gold kann man ein Blatt von 3,88 □ dcm schlagen. Derartige dünne Goldblättchen (Blattgold) lassen grünes Licht durch (Unterschied vom unechten Blattgold).

Das spezifische Gewicht des Goldes ist = 19,34 bei 17,5° C., es schmilzt bei 1200° C., behält an der Luft stets seinen Glanz und wird von einfachen Säuren und Alkalien nicht angegriffen. Chlorhältige Flüssigkeiten greifen Gold an; Königswasser wird deshalb zum Auflösen von Gold verwendet. Desgleichen greift Brom Gold an. Aus seinen Lösungen durch Reduktionsmittel (Eisenvitriollösung) niedergeschlagen zeigt es keinen Glanz, sondern stellt ein zartes braunes Pulver dar.

Durch Zerreiben der Abfälle von der Blattgoldfabrikation wird ein glänzendes Metallpulver die sogenannte „echte Goldbronce“ erhalten, welche zum Vergolden der Ränder von Cartons für Photographien dient und auch zur Herstellung des Golddruckes derselben benutzt wird.

Reines Gold ist zu weich, um für sich zur Herstellung von Münzen, Geräthen u. dgl. verwendet zu werden; es vereinigt sich aber leicht mit verschiedenen Metallen zu Legierungen, von denen jene mit Kupfer (rothe Karatierung), mit Silber (weisse Karatierung) und mit beiden Metallen (gemischte Karatierung) praktische Verwendung finden. — Die Goldlegierungen sind härter als das reine Gold, die Farbe der Kupferlegierungen ist eine orangegelbe bis rothe, jene der Silberlegierungen blassgelb bis weiss.

Das Gold giebt mehrere Reihen von Verbindungen, von denen die Auriverbindungen die beständigeren sind.

Auroverbindungen.

Aurooxyd (Goldoxydul) Au_2O, MG. = 409,4. Wird durch Zersetzung des korrespondierenden Chlorürs, Au Cl mit kalter Kalilauge erhalten. Ein Theil des Aurooxydes löst sich in der Kalilauge, die Lösung wird aber bald zersetzt, indem Gold ausgeschieden wird und Kaliumaurat ($KAuO_2$) entsteht, was auf die Anwesenheit einer goldreicheren Verbindung in der Lösung schliessen lässt. (Goldtonbäder mit dissoziierenden alkalisch reagierenden Salzen).

Nach Krüss[1]) ist das reine Oxydul ein violettes Pulver, welches im frisch gefällten Zustande in Wasser mit indigoblauer Farbe in Lösung geht, aus welcher Lösung beim Kochen Aurohydroxyd (Au OH) als dunkelvioletter Niederschlag ausfällt, der frisch gefällt in Alkalien löslich ist.

Aurochlorid (Goldchlorür) Au Cl, MG. = 232,1. Wird aus dem Aurichlorid durch Eindampfen der Lösung und Erhitzen des Rückstandes unter Umrühren auf 185° C., bis die Chlorentwicklung aufhört und der Rückstand gelblich weiss geworden ist, dargestellt. Das Aurochlorid ist unlöslich in Wasser, mit dem es in Chlorid und Metall zerfällt, welcher Vorgang durch Wärme und Licht beschleunigt wird.

Die Doppelsalze des Aurochlorides das Kaliumaurochlorid K Cl · Au Cl und das Natriumaurochlorid Na Cl · Au Cl spielen bei den photographischen Tonungsprozessen eine Rolle, indem sie bei der Herstellung gewisser Goldbäder aus dem gebildeten Aurichlorid entstehen und den Tonungsprozess günstig beeinflussen.

Aurobromid (Goldbromür) Au Br, MG. = 276,5 graugelbes Pulver in Wasser unlöslich.

Aurojodid (Goldjodür) Au J, MG. = 323,2 kann durch Umsetzung von Aurochlorid mit Kaliumjodid als gelbes, in Wasser unlösliches Pulver erhalten werden.

Auronatriumthiosulfat (Auronatriumhyposulfit, unterschwefligsaures Goldoxydulnatron, Sel d'or) $(Na_2S_2O_3)_3 Au_2S_2O_3 + 4 H_2O$ wurde von Fordos und Gélis in der Fizeauschen Goldlösung (Gemisch aus 500 Wasser, 1 Goldchlorid und 500 Wasser, 3 Natriumthiosulfat), welche zum Tonen der Daguerrotypien diente, entdeckt.

Zur Darstellung des Salzes (wird 1 Thl. Aurichlorid in 50 Thle. Wasser gelöst und diese Lösung portionenweise zu einer solchen von 3 Thln. Natriumthiosulfat gegossen. Die Lösung färbt sich nach jedem Goldzusatze roth, welche Farbe sich rasch wieder verliert. Zur farblosen Lösung wird absoluter Alkohol gefügt, wobei das Doppelsalz gemengt mit anderen Substanzen ausfällt, von denen es durch oftmaliges Lösen in wenig Wasser und Fällen mit Alkohol getrennt wird. Es ist als rein zu betrachten, wenn es 37,5 % Gold enthält.

Das Auronatriumthiosulfat ist ein farbloses süssschmeckendes in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliches Salz, dessen wässerige Lösung von verdünnten Säuren nicht zersetzt wird; Schwefelwasserstoff fällt Schwefelgold, aber weder Ferrosalze noch Oxalsäure reduzieren Gold

---

[1]) Ann. Chem. Bd. 237, S. 287.

daraus. Dagegen gelingt die Fällung leicht mit salzsaurem Hydroxylamin und Aetzkali (Lainer)[1]. Aus dem analogen Bariumsalze lässt sich mittels Schwefelsäure die Säure $(H_2 S_2 O_3)_3 Au_2 S_2 O_3$ abscheiden (Fordos und Gélis).

Das Auronatriumthiosulfat bildet den wirksamen Bestandtheil der gebräuchlichen Tonfixierbäder.

Analog dem Auronatriumthiosulfat sind einige von Himly[2]) dargestellte Doppelsalze mit schwefliger Säure zusammengesetzt, von denen das Salz $(Na_2 SO_3)_3 \cdot Au_2 SO_3 + 3 H_2 O$ beim Eintropfen von Goldchloridlösung in eine erwärmte konzentrierte alkalische Lösung von Natriumsulfit entsteht.

Diese Salze eignen sich für Tonungszwecke nicht, wie vom Verfasser angestellte Versuche ergeben haben.

Aurosulfid (Goldmonosulfid, Goldsulfür) $Au_2 S$, MG. = 425,4, wird aus heisser Aurichloridlösung durch Schwefeldioxyd gefällt. In Schwefelnatrium löst sich der Niederschlag auf und aus dieser Lösung krystallisiert Natriumaurosulfid $Na_2 S Au_2 S + 8 H_2 O$ in schön gelben, in Alkohol und Wasser löslichen Krystallen, welche sich an der Luft zersetzen und braun werden, aus.

Auroaurioxyd (Goldoxyduloxyd) $Au_2 O_2$, MG. = 425,4. Feines Pulver von ockerbrauner Farbe, welches sehr hygroskopisch ist und sich mit Wasser sofort unter Bildung des Hydroxydes $Au_3 O_2(OH)_2$ vereinigt, welches ein lockeres schwarzes Pulver von krystallinischer Struktur darstellt. Kalilauge löst Auroaurioxyd nicht, Salpetersäure führt es in Gold und Trioxyd über. Bekannt ist nur ein Salz, das Auroaurisulfat $Au_2(SO_4)_2$.

Auroaurisulfid (Golddisulfid, Goldsulfürsulfid) $Au_2 S_2$, MG. = 457,4. Entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine kalte neutrale Lösung von Aurichlorid; schwarzer in Schwefelalkalien unter Bildung von Sulfosalzen löslicher Niederschlag.

Auriverbindungen.

Aurioxyd (Goldtrioxyd, Goldoxyd, Goldsäureanhydrid) $Au_2 O_3$, MG. = 441,4. Durch Zusatz von Alkalien zu einer Aurichloridlösung wird Goldoxyd gefällt. Bei Anwendung von ätzenden Alkalien ist die Ausbeute eine geringe, da das Goldoxyd als Säure wirkt und Kaliumaurat (goldsaures Kali) $K Au O_2$ entsteht.

Krüss verwendet zur Herstellung des Aurioxydhydrates Magnesia alba, welche er der siedenden Aurichloridlösung zusetzt, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Der Niederschlag wird wiederholt mit verdünnter Salpetersäure 1 : 2 digeriert. Das reine Aurihydroxyd $Au(OH)_3$ ist ein ockerbraunes Pulver, welches sich starken Säuren gegenüber als Base, starken Basen gegenüber als Säure verhält und daher zwei Reihen von Salzen liefert: Aurisalze und Aurate.

---

[1]) Verarbeitung photogr. Rückstände 1895. S. 81.
[2]) Ann. Chem. Pharm. Bd. 56. S. 259 u. Bd. 59, S. 95.

Die Aurate leiten sich von der Goldsäure $HAuO_2$ ab, welche aus dem Aurihydroxyd durch Wasseraustritt entsteht: $Au(OH)_3 = H_2O + HAuO_2$. Diese Salze sind so beständig, dass sie sich mit metallischem Silber nicht mehr umsetzen. (Ursache der Unwirksamkeit stark alkalischer Tonbäder nach kurzer Zeit. — Inaktivwerden der Goldbäder) Davanne und Girard[1]), P. Mercier[2]).

Das Kaliumaurat (goldsaures Kali) $KAuO_2 + 3H_2O$, MG. = 321,7 entsteht beim Auflösen des frisch gefällten Aurihydrates in Alkalien, ferner beim Erhitzen einer mit Alkalien versetzten Aurichloridlösung (Frémy) sowie beim längeren Stehen von kalten, alkalischen Goldchloridlösungen (alkalischen Goldtonbädern). Es ist fast farblos, löst sich leicht in Wasser und die Flüssigkeit zeigt eine alkalische Reaktion. Mit den Lösungen der alkalischen Erden und mit Metallsalzen giebt es meist unlösliche Aurate.

Wenn man zu einer schwach alkalischen Lösung von Kaliumaurat tropfenweise eine Kaliumsulfitlösung setzt, so färbt sich die Flüssigkeit braun unter Abscheidung von schön gelben nadelförmigen Krystallen. Dieses Salz dürfte der Formel $KAu(SO_3K)_4$ entsprechen und ist sehr leicht unter Goldabscheidung zersetzbar. Die Zersetzung erfolgt beim Lösen in Wasser freiwillig.

Aurichlorid (Goldchlorid) $AuCl_3$, MG. = 302,9. Zur Darstellung von Aurichlorid verwendet man gewöhnlich Münzen, Goldabfälle u. s. w., welche in Königswasser am Wasserbade gelöst werden. Die saure Goldlösung wird eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, wobei das eventuell vorhandene Silber als Chlorsilber zurückbleibt. Die filtrierte Lösung wird mit Eisenvitriol- oder besser Ferrochloridlösung gefällt, indem man sie in diese Lösungen giesst; das erhaltene Goldpulver wird mit verdünnter Salzsäure digeriert und mit Wasser gewaschen. Das so dargestellte Gold ist nicht absolut chemisch rein, aber für die Herstellung von Goldchlorid für photographische Zwecke vollkommen genügend gereinigt. Es wird in Königswasser gelöst, die Lösung zur Trockene eingedampft und der Rückstand mässig erhitzt. Man erhält auf diese Art eine braune zerfliessliche Masse (Braunes Goldchlorid), welche immer etwas freie Salzsäure enthält, da das in der Königswasserlösung enthaltene Wasserstoff-Goldchlorid $HAuCl_4$ den Wasserstoff beim Erwärmen nur schwierig abgiebt. Beim Erhitzen auf ca. 185° zersetzt es sich in Aurochlorid und freies Chlor (siehe oben).

Das braune Goldchlorid ist sehr hygroskopisch und wird deshalb gewöhnlich in Mengen von je einem Gramm in Glasröhrchen eingeschmolzen in den Handel gebracht. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und in einigen ätherischen Oelen mit gelber Farbe auf und ist das in der Photographie zu Tonungszwecken zumeist verwendete Goldsalz.

---

[1]) Photogr. Arch. 1864. S. 217.
[2]) Virages et Fixages, Paris 1892.

Nach Krüss ist chemisch reines Aurichlorid nicht lichtempfindlich, wohl aber wird es in Berührung mit organischen Substanzen sofort lichtempfindlich, weshalb sich wässerige Aurichloridlösungen nur langsam, alkoholische und ätherische dagegen schnell zersetzen.

Ausser dem „braunen Goldchlorid“ kommt noch ein gelbes Salz in nadelförmigen Krystallen in den Handel. Es ist dies das bereits erwähnte Wasserstoffgoldchlorid $H Au Cl_4 + 4 H_2O$, MG. = 411,3, welches durch wiederholtes Eindampfen einer Goldlösung in Königswasser mit Salzsäure und Krystallisierenlassen über Schwefelsäure und Kalk erhalten wird. Die Lösung dieses Salzes reagiert stark sauer und wird daher seltener verwendet.

Goldchloridlösungen geben mit ätzenden Akalien und alkalischen Erden allmählich gelbe bis gelbbraune Niederschläge (bei Ueberschuss von Alkali geht ein grosser Theil des Goldes als Aurat in Lösung), welche Verbindungen von Aurioxyd mit diesen Basen darstellen. Ammoniak schlägt Knallgold, welche Verbindung besonders im trockenen Zustande sehr leicht und heftig explodiert, nieder, auch Ammoniumcarbonat wirkt so, während die Alkalicarbonate ähnlich den ätzenden Alkalien wirken. Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Aurisulfid, welches sich in Schwefelammonium besonders leicht nach Zusatz von Kalilauge löst. Zinnchloridhaltiges Zinnchlorür bringt einen purpurfarbigen Niederschlag (Goldpurpur, Purpur des Cassius) hervor. Ferrosalze scheiden aus Goldlösungen metallisches Gold ab, die Flüssigkeit erscheint in durchfallendem Lichte schwarzbraun bis violett je nach dem Goldgehalte. Desgleichen wirkt Oxalsäure reduzierend auf Goldlösungen (grünlichschwarzer Niederschlag). Cyankalium erzeugt einen gelben Niederschlag von Auricyanid, welcher im Ueberschusse des Fällungsmittels unter Bildung eines Doppelsalzes löslich ist (siehe Cyan).

Mercuronitrat fällt Aurooxyd und Mercurochlorid, Silbernitrat giebt Aurioxyd und Silberchlorid. Viele Metalle wie Quecksilber, Silber, Palladium reduzieren aus Goldchloridlösungen das Metall (Tonungsprozesse, siehe unten), Phosphor, phosphorige Säure, Stickoxyd, Nitrite, Antimonchlorür, arsenige Säure reduzieren ebenfalls — ferner wirken Gerbsäure, Weinsäure, Gallussäure in diesem Sinne.

Organische Substanzen, wie Papier, Leinwand, Seide, Wolle, die Haut u. A. werden im Lichte, wenn sie mit Goldchloridlösung in Berührung kommen, roth bis violett gefärbt.

Das Wasserstoffgoldchlorid verhält sich wie eine Säure und bildet wohlcharakterisierte Salze, denen die allgemeine Formel $\overset{I}{M} Au Cl_4$ zukommt. Man erhält dieselben durch Eindampfen vermischter Lösungen ihrer Bestandtheile.

Kaliumaurichlorid (Goldchloridkalium) $K Au Cl_4$, MG. = 377,3 wird nach Lainer[1]) in der Weise hergestellt, dass man 100 g Gold in Königswasser löst, wiederholt mit Salzsäure abdampft, um die Salpetersäure zu entfernen und dann die konzentrierte Lösung mit 38 g Kaliumchlorid versetzt, welches vorher in möglichst wenig Wasser gelöst wurde.

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1891, S. 118 und Photogr. Corresp. 1890.

Aus der konzentrierten Lösung krystallisiert über Kalk und Schwefelsäure unter einer Glasglocke das Salz in gelben nadelförmigen Krystallen, welche von der Mutterlauge getrennt, umkrystallisiert und bei 100 bis 110° C. getrocknet werden, um jede Spur anhängender Salzsäure zu vertreiben. Das so hergestellte Salz ist wasserfrei und enthält 52·03 % Gold.

Das wasserfreie Kaliumaurichlorid ist luftbeständig, leicht löslich und eignet sich sehr gut zur Herstellung von Goldtonbädern, ist aber im Handel schwer erhältlich. Das Handelsprodukt entspricht der Formel $KAuCl_4 + 2 H_2O$ und bildet prismatische an der Luft verwitternde gelbe Krystalle, welche bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren.

Das Kaliumaurichlorid schmilzt beim Erhitzen und giebt Chlor ab. Die Schmelze erstarrt zu einer gelben Masse, welche der Hauptmenge nach, aus Kaliumaurochlorid $KAuCl_2$ besteht und mit Wasser behandelt, unter Abscheidung von Gold zerfällt.

Natriumaurichlorid (Natriumgoldchlorid, Goldsalz) $NaAuCl_4 + 2 H_2O$, MG. = 397,3 wird dargestellt, indem man 8 Thle. Gold in Königswasser löst, nach dem Eindampfen der Lösung bei gelinder Wärme (zur Trockene) 2 Thle. Kochsalz zufügt, in der nöthigen Menge Wasser löst und zur Krystallisation eindampft. Gelbrothe, lange prismatische Krystalle, welche luftbeständig sind und sich in Wasser, Aether und Alkohol leicht lösen. Das in den Apotheken erhältliche „Auro Natrium chloratum" der Pharm. germ. (ed. alt.) stellt ein citronengelbes trockenes Pulver dar; es enthält 30 % Gold, während das reine Natriumgoldchlorid 49,43 % Gold führt. Ein ähnliches goldarmes Präparat wird in der Glas- und Pozellanmalerei als „Gozzys Goldsalz" verwendet.

Das Natriumgoldchlorid wird selten in der Photographie verwendet, was seinen Grund in dem Umstande haben mag, dass die käuflichen Präparate einen sehr verschiedenen Goldgehalt besitzen und häufig grössere Mengen Natriumchlorid enthalten.

Ammoniumaurichlorid (Ammoniumgoldchlorid, Chlorgoldammonium) $NH_4AuCl_4 + 2 H_2O$ krystallisiert in grossen hellgelben Krystallen, welche zwar luftbeständig sind, aber bei geringer Temperaturerhöhung Wasser verlieren. Dieses Salz wird photographisch nicht verwendet.

Von weiteren Doppelsalzen wäien zu erwähnen: das Calciumgoldchlorid $Ca(AuCl_4)_2 + 6 H_2O$, das luftbeständige Strontiumgoldchlorid $Sr(AuCl_4)_2$ und das Magnesiumsalz $Mg(AuCl_4)_2 + 8 H_2O$; sie wurden zur Herstellung von Goldbädern empfohlen, fanden aber keine Verwendung in der Praxis, so dass dieselbe sich heute auf das Goldchlorid und das Kalium- und Natriumdoppelsalz beschränkt.

Die folgende Tabelle giebt die äquivalenten Mengen einiger zur Herstellung von Goldtonbädern benützten Goldsalze an.[1])

[1]) Eder, Recepte und Tabellen. IV. Aufl. 1896, W. Knapp in Halle a. S.

Tabelle zur Bestimmung der äquivalenten Mengen der wichtigeren Goldverbindungen.

Reines Gold	Chlorgold wasserfrei	Chlorgold kryst.	Chlorgold-Kalium	Chlorgold-Natrium	Chlorgold-Calcium	Fizeau's Salz
1	1,540	1,814	2,148	2,020	2,096	2,670
0,649	1	1,178	1,394	1,310	1,360	1,700
0,554	0,849	1	1,183	1,113	1,155	1,471
0,465	0,717	0,844	1	0,941	0.976	1,219
0,494	0,762	0,898	1,062	1	1,037	1,321
0,477	0,735	0,869	1,024	1,963	1	1,273
0,374	0,575	0,679	0,804	0,757	0,781	1

Auribromid (Goldbromid) $AuBr_3$, MG. = 436,1 wird gebildet, wenn Gold im feinvertheilten Zustande mit Brom in Berührung kommt. Es stellt eine krystallinische dunkelrothe Masse dar, welche nicht hygroskopisch ist und sich in Wasser, Alkohol und Aether löst. In wässeriger Lösung ist es unbeständiger als das Chlorid und wird durch SO_2 unter Entfärbung zu Bromür und dann zu metallischem Gold reduziert.

Er existiert analog dem Wasserstoffgoldchlorid auch ein Wasserstoffgoldbromid $HAuBr_4 + 5\,H_2O$, welche Verbindung luft- und lichtbeständig ist. Von dieser Verbindung lassen sich wohlcharakterisierte Salze ableiten, von welchen das Kaliumgoldbromid $KAuBr_4 + 2\,H_2O$ (Bonsdorff) das bekannteste ist.

Aurijodid (Goldjodid) AuJ_3, MG. = 576,2 ist eine äusserst unbeständige Verbindung, indem es rasch in Jod und Aurojodid zerfällt. Etwas beständiger ist das Kaliumdoppelsalz $KAuJ_4$, welches aus einer Lösung von 4 Mol. Kaliumjodid und 1 Mol. Aurichlorid auskrystallisiert.

Goldtonbäder.

Wenn man eine Lösung von Goldchlorid mit feinvertheiltem, metallischem Silber oder Silbersubsalzen in Berührung bringt, so tritt eine Umsetzung nach der Gleichung:

$$AuCl_3 + 3\,Ag = 3\,AgCl + Au \text{ respektive:}$$
$$AuCl_3 + 3\,Ag_2Cl = 6\,AgCl + Au \text{ ein.}$$

Man benutzt dieses Verhalten des Aurichlorides, um den Silberbildern auf photographischen Kopierpapieren, welche beim Fixieren sonst eine gelbrothe Farbe annehmen würden, eine schönere Färbung, die sich beim Fixieren nicht mehr verändert, und eine grössere Haltbarkeit zu ertheilen (Tonen oder Schönen der Kopien).

Die Goldtonbäder, welche zu diesem Zwecke benutzt werden, enthalten neben Goldchlorid oder anderen Goldsalzen noch andere Chemikalien. Man kann dieselben in zwei Klassen eintheilen 1. in Tonbäder welche keine fixierende Wirkung besitzen, und 2. in solche, bei deren Gebrauch ein theilweises oder vollkommenes Fixieren erfolgt. Zur letzteren Klasse gehören die Rhodangoldtonbäder und die Tonfixierbäder, zur ersteren die übrigen Goldtonbäder, welche man, da die tonende Wirkung derselben sehr von ihrer Reaktion beeinflusst wird, in saure, neutrale und alkalische Tonbäder eintheilt.

I. Tonbäder, welche nur eine tonende Wirkung haben.

1. Saure Goldtonbäder. Saure Goldbäder, welche Aurichlorid enthalten, greifen das Silberbild mehr oder weniger an. Enthalten solche Bäder ausserdem nur etwas grössere Mengen von freier Salzsäure, so erfolgt die Abschwächung rasch und ungleichmässig, indem die freie Salzsäure einen Theil des Silbersubchlorides in Silberchlorid überführt. Essigsäure wirkt weit günstiger als Salzsäure. Die sauren Goldbäder sind die haltbarsten, werden aber wegen der unbeliebten rothbraunen Töne, welche sie den Kopien geben, am wenigsten verwendet.

2. Neutrale Goldtonbäder. Solche Tonbäder sind im strengsten Sinne des Wortes eigentlich nur völlig neutrale Lösungen von Aurichlorid resp. dessen Doppelsalzen. Diese Lösungen werden aber in der Praxis für sich fast nie verwendet, sondern man setzt, da man gewöhnlich braunes Goldchlorid, welches stets etwas sauer reagiert, zur Herstellung der Tonbäder benutzt, schwer lösliche Carbonate oder Oxyde zu, welche die freie Säure neutralisieren und dabei wegen ihrer geringen Löslichkeit und schwachalkalischen Reaktion doch reduzierend auf das Aurichlorid wirken, ohne die Auroverbindungen, welche dabei entstehen innerhalb eines grösseren Zeitraumes (mehrerer Monate) in Aurate überzuführen, wie dies bei starkalkalischen Goldtonbädern in kürzester Zeit (einigen Tagen) bereits der Fall ist. Diese Bäder, welche der Praktiker als „neutrale Tonbäder" bezeichnet, sind also sehr gut haltbar und insbesondere für Albuminpapier und Salzpapier zu empfehlen. Ihr Hauptrepräsentant ist das Kreidegoldtonbad, welches eine wässerige $^1/_2$ bis $1\,^0/_0$ige Lösung von Aurichlorid darstellt, welche pro Liter mit ein bis zwei Gramm Schlemmkreide (Calciumcarbonat) versetzt wurde. 24 Stunden nach der Bereitung ist die Lösung bereits entfärbt und kann nunmehr zur Tonung verwendet werden. Das gebrauchte Bad wird wiederum zurückgegossen und neutralisiert sich durch die abermalige Berührung mit der Kreide. Das Bad bleibt, wenn das verbrauchte Gold, durch Hinzufügen neuer Mengen von Aurichlorid von Zeit zu Zeit ersetzt wird, monatelang haltbar und liefert sehr schöne Töne.

Barium- oder Magnesiumcarbonat statt der Kreide geben weniger haltbare Bäder. Zinkoxyd und Aluminiumhxdroxyd neutralisieren ebenfalls, deren Verwendung bietet aber keinen Vorzug von jener der Kreide. Mercier.[1])

3. Alkalische Tonbäder. Wenn man zu einer Auflösung von Aurichlorid in Wasser überschüssiges Alkali fügt, so erhält man, je nach dem angewandten Alkali, der Konzentration u. s. w. Tonbäder, welche nach einer gewissen Zeit inaktiv werden d. h. nicht mehr tonen, obwohl sie Gold enthalten. Dies lässt sich in der Weise erklären, dass das Aurichlorid anfangs in Aurochlorid übergeht, welches sich mit dem überschüssigen Alkali umsetzt, wobei Alkaliaurate entstehen (siehe S. 184). Die Alkaliaurate sind aber sehr beständige Verbindungen und setzen sich mit Silber nicht mehr um.

Bei Verwendung von ätzenden Alkalien in starkem Ueberschusse tritt die Bildung von Auraten sehr rasch ein. Auch bei grösserem

[1]) Virages et Fixages 1892.

Ueberschuss von Alkalicarbonaten ist kein brauchbares Goldtonbad zu erzielen.

Dagegen erhält man sehr wirksame und gute Tonbäder, wenn man Bicarbonate, Aetzkalk, Magnesiumcarbonat, Magnesia u. dgl. verwendet.

Diese Tonbäder haben aber den Uebelstand, dass sie nicht sehr lange Zeit haltbar sind. Weit haltbarer sind jene Goldtonbäder, welche unter Zuhülfenahme gewisser alkalisch reagierender Salze (s. unten) hergestellt werden. Diese Tonbäder bilden Aurochlorid, welches sich jedoch in Folge der relativ schwachalkalischen Reaktion längere Zeit hält, so dass solche Bäder monatelang ihre Wirksamkeit behalten, bis endlich auch hier durch Einwirkung des überschüssigen Alkalis die Umsetzung in Aurate erfolgt ist und die Bäder nicht mehr tonen. Manche dieser Tonbäder liefern sehr gute Resultate, sind aber doch nicht so haltbar als neutrale oder saure Goldtonbäder.

Ihre gute Wirkung beruht, wie gesagt, auf der Bildung von Aurochlorid, welches sich mit dem Silber respektive Silbersubchlorid des Bildes nach der Gleichung:

$$Ag + AuCl = AgCl + Au \text{ und } Ag_2Cl + AuCl = 2\,AgCl + Au$$

umsestzt, also weit mehr Gold zu substituieren vermag, als dies bei Verwendung von Aurichloridbädern (siehe S. 187) der Fall ist.

Zur Herstellung von alkalischen Goldtonbädern verwendet man sehr verdünnte Aurichloridlösungen (1 : 1000 bis 2000), welche mit verschiedenen alkalisch reagierenden Körpern versetzt werden. Dabei tritt stets Entfärbung ein und zwar um so rascher, je stärker alkalisch der angewandte Zusatz reagiert, jedoch werden starkalkalische Tonbäder auch um so rascher „inaktiv", weshalb man Zusätze von kaustischen Alkalien vermeidet. In den Chlorkalkgoldbädern wirkt der Gehalt des zugesetzten Chlorkalkes an Calciumhydroxyd in Folge seiner alkalischen Reaktion — Alkalicarbonate sowie Bicarbonate finden desgleichen Anwendung. Besser haltbare alkalische Tonbäder geben jene alkalisch reagierenden Salze starker Basen mit schwachen Säuren, welchen die Eigenschaft in grosser Verdünnung langsam zu dissoziieren innewohnt, wie dies vom Natriumborat, Natrium- und Calciumacetat, von den Phosphaten, Benzoaten, Anisaten u. A. gilt.

Am meisten von diesen Bädern werden Goldtonbäder mit Borax oder Natriumacetat (geschmolzen) verwendet. Ferner Gemische beider Salze z. B. 20 g Natriumacetat (oder 10 g Borax) 1 Liter Wasser und 40 bis 50 ccm Aurichloridlösung 1 : 100. Gut wirkt auch Calciumacetat, welches von Mercier[1]), Hermitte[2]) u. A. empfohlen wurde (20—40 Thle. Calciumacetat, 1000 Thle. Wasser, 40—50 Thle. Aurichloridlösung, 1 : 100) auch Barium-, Strontium-, Magnesium-[3]) und Zinkacetat[4]).

Aehnlich den Acetaten wirken Benzoate (30—40 g pro Liter Tonbad und 0,5—1 g Aurichlorid; das Bad wird nöthigenfalls mit

[1]) Virages et Fixages 1892.
[2]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1893. S. 467.
[3]) Seely, The Photogr. Journ. 1886.
[4]) Mercier, a. a. O.

Kreide neutralisiert). Natriumanisat giebt gleichfalls gut haltbare Bäder (30 g auf 1 Liter $^1/_{10}$ % ige Aurichloridlösung) (Mercier a. a. O.).

Natriumsuccinat und Natriumphtalat (15 g auf 1 Liter 0,5 %ige Aurichloridlösung) — auch das Natriumpropionat und Natriumbutyrat dienten zur Herstellung alkalischer Goldtonbäder (Mercier a. a. O). Sehr alt ist die Verwendung von Wolframaten (20 g Natriumwolframat, 1 g Aurichlorid, 1 Liter Wasser), analog wirken Molybdate — die Bäder sind sehr lange haltbar.

Natriumsulfit reagiert zwar ebenfalls alkalisch, jedoch verzögert es die Wirkung sehr stark. Wellington empfiehlt für Aristokopien das Baden in 2 %iger Lösung, Waschen und Tonen im Tonfixierbad[1]) Auch der Zusatz von Chloriden zu alkalischen Tonbädern wirkt verzögernd, weshalb man mit solchen Bädern leicht Sepiatöne erzielt. Bromide wirken noch stärker, desgleichen Jodide (Mercier). Aluminiumchlorid schlug R. Clemmons[2]) als Zusatz für alkalische Goldbäder für Albumin- und Salzpapier vor. — In solchen Bädern für Aristopapier wirkt dieser Zusatz zugleich härtend auf die Schichte ein. — Uransalze in stark alkalischen Tonbädern sind ohne besonderen Einfluss auf die Tonungsresultate[3]).

II. Tonbäder, welche eine theilweise oder vollkommen fixierende Wirkung haben.

1. Hyposulfit-Tonbäder sind Lösungen von wenig Fixiernatron und Goldsalzen. Sie sind in dieser Form ganz ausser Gebrauch gekommen, dagegen in den Tonfixierbädern (mit grossem Ueberschusse von Fixiernatron) von Bedeutung für die Tonung der modernen Emulsionskopierpapiere geworden. Die Hyposulfit-Tonbäder mit wenig Fixiernatron bedürfen der folgenden Verwendung von Fixierbädern, da die durch den geringen Fixiernatrongehalt dieser Bäder bewirkte Fixierung eine unvollständige ist; sie eignen sich für Chlorsilbergelatineentwicklungsbilder, insbesondere wenn sie ausser Fixiernatron noch ein Rhodanid enthalten. Eder[3]).

2. Rhodangold-Tonbäder. Aurichlorid giebt mit löslichen Rhodaniden einen rothen Niederschlag von Aurisulfocyanat $Au(CNS)_3$; dieser Niederschlag löst sich im Ueberschusse des Fällungsmittels zu einer farblosen Flüssigkeit, welche das entsprechende Doppelsalz: $Au(CNS)_3 \cdot KCNS$ enthält. Eine Lösung dieses Salzes, welche überschüssiges Alkalirhodanid enthält, wie dies bei den Rhodantonbädern der Fall ist, wirkt anfangs fixierend, das Bild wird gelbroth bis gelb, worauf die Tonung beginnt und das Bild sepiafarbig, purpur, dann purpurviolett und endlich schwarzviolett gefärbt wird.

---

1) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1896. S. 517.
2) „ „ f. Photogr. f. 1893. S. 468.
3) Eder, Handb. d. Photogr. Heft 12, S. 53.

Die Umsetzung des Silbers im Bilde geht dabei nach der Gleichung:

$$3\,Ag + Au(CNS)_3 = 3\,AgCNS + Au$$

vor sich und das Silberrhodanid löst sich dann im überschüssigen Alkalirhodanid auf, indem das lösliche Doppelsalz entsteht.

Das einfachste derartige Goldtonbad, welches sich zur Tonung von Emulsionskopierpapieren sehr gut eignet, besteht in einer Lösung von Alkalirhodanid (15—20 Thle.), Wasser (1000 Thle.) und Aurichlorid (0,6 — 1 Thl.).

Kombinationen von Acetat- und Rhodangoldtonbädern eignen sich zum Tonen von Chlorsilberemulsionspapieren z. B.:

	Für Aristopapier:	Für Celloidinpapier:
Natriumacetatlösung (1 : 50)	100	100 ccm.
Wasser	100	— „
Aurichloridlösung (1 : 100)	20	6 „
Rhodanammoniumlösung (1 : 50)	200	25 „

Es hat sich gezeigt, dass für Aristopapiere Acetat-Rhodangold-Tonbäder, für Celloidinpapiere Rhodangold-Tonbäder günstige Tonungsresultate mit sich bringen.

Zu erwähnen wäre noch, dass, wie Presnowsky[1]) gefunden hat, Zusätze von Bleinitrat zu Rhodangoldtonbädern, das Entstehen blauer Töne bei Celloidinpapierkopien zur Folge haben.

Günstiger als das Aurisulfocyanat wirkt das Aurosulfocyanat (siehe Sulfocyanate), welches sich bildet, wenn eine zum Kochen erhitzte Aurichloridlösung in eine ebensolche Rhodanidlösung, welche überschüssiges Alkalirhodanid enthält, eingetragen wird; man erhält eine farblose Lösung von Auroalkalisulfocyanat (Alkaligoldrhodanür), welche sich im Lichte langsam unter Goldabscheidung zersetzt, aber in verschlossenen Flaschen bei Lichtabschluss gut haltbar ist. Solche Tonbäder setzen sich mit Silber nach der Gleichung:

$$Ag + AuCNS = AgCNS + Au$$

um, also weit günstiger für den Tonungsprozess als das bei gewöhnlichen Rhodangold-Tonbädern der Fall ist. Man erhält in der That mit solchen Bädern, weit dunklere, dem Schwarz zuneigende Töne als mit dem gewöhnlichen Rhodangold-Tonbädern. Insbesondere günstig für Aristomattpapiere ist das von Bühler empfohlene strontiumchloridhältige Aurosulfocyanat-Tonbad:

In einem Kolben werden 280 ccm destilliertes Wasser auf 37,5 °C. erwärmt und darin 5 g reines Goldchlorid gelöst, nach erfolgter Lösung fügt man 50 g Strontiumchlorid zu, bringt den Kolben auf das Wasserbad und erwärmt bis 98 °C. Unterdessen löst man 12—15 g Rhodankalium in 250 ccm destilliertem Wasser und erwärmt auch diese Lösung auf 98 °C., sodann wird die Goldlösung in 4—5 Portionen unter Umschütteln in die Rhodanlösung gegossen und das Ganze abkühlen gelassen, worauf man filtriert und mit 100 ccm destilliertem Wasser nachwäscht.

Das Filtrat wird in kleinen gut verkorkten Fläschchen aufbewahrt und ist möglichst vor dem Einflusse des Lichtes zu schützen.

Zum Gebrauche werden von dieser Lösung 5—8 ccm, mit 100 ccm Wasser verdünnt, zum Tonen der Kopien verwendet.

---

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1897. S. 432.

Die Ammoniumgoldrhodanürbäder bewirken, wenn das Verhältniss von Rhodanid zum Aurichlorid eine gewisse Grenze nicht überschreitet, bei Celloidinpapieren blaue bis Neutraltinten-Töne.

A. Lainer empfiehlt zu diesem Zwecke 2 g Ammoniumrhodanid in 10 ccm Wasser zu lösen, zum Sieden zu erhitzen und portionenweise 30 ccm heisser 1 %iger Kaliumaurichloridlösung zuzufügen, 100 ccm einer 5 %igen Rhodanammoniumlösung werden zum Gebrauche mit 5 ccm obiger haltbarer farbloser Ammoniumaurosulfocyanatlösung gemischt.

Die Aurosulfocyanat-Tonbäder bewirken im Allgemeinen bei Gelatinemattpapieren (Bühlers Mignonpapier) das Entstehen fast platinschwarzer, bei Celloidinpapieren jedoch mehr violetter bläulicher Töne (Valenta)[1].

3. Tonfixierbäder. Als Tonfixierbäder werden im Allgemeinen Tonbäder bezeichnet, welche genügende Mengen eines Fixiermittels enthalten, um auch eine vollständige Fixierung der Kopien in diesen Bädern durchführen zu können. Ein gutes Tonfixierbad soll demgemäss a) eine genügende Menge Fixiermittel, b) genügend Goldsalz enthalten; es soll aber nicht so rasch tonen, dass die Tonung bereits erreicht ist, wenn die Fixierung eine noch ungenügende ist, c) soll es keine Stoffe enthalten, welche geeignet sind, neben der Goldtonung eine sogenannte Schwefeltonung (siehe S. 55) einzuleiten oder zu begünstigen.

Als Fixiermittel fungieren Natriumthiosulfat, selten Ammoniumthiosulfat und Thiosinamin.

Im ersteren Falle ist das Gold in Form von Auronatriumthiosulfat im Tonfixierbade enthalten und dieses Salz, als „Sel d'or" bereits seit langem in der Photographie verwendet, bewirkt das Entstehen violetter bis purpurbrauner Photographietöne. Die Haltbarkeit der Kopien ist, wenn reines Auronatriumthiosulfat nebst einem Ueberschusse des Lösungsmittels angewendet wurde, eine sehr grosse (Caray Lea)[2]. Rhodanammonium begünstigt die Haltbarkeit solcher Bäder (Valenta)[3], ohne schädlichen Einfluss auf die Tonung auszuüben, während alle jene Stoffe, welche das Natriumthiosulfat zersetzen, wie Mineralsäuren, Citronensäure, Essigsäure, Alaun, ja sogar die schwache Borsäure, Schwefeltonung einzuleiten vermögen, welche das Entstehen missfarbiger Töne oder zwar schön getonter, aber unhaltbarer Kopien im Gefolge hat.

Bleithiosulfat wirkt direkt tonend auf Silberkopien; wenn Natriumthiosulfat im Ueberschusse vorhanden ist, diese Tonung ist eine Schwefeltonung. Das Natriumthiosulfat zersetzt sich freiwillig unter Abscheidung von Bleisulfid:

$$PbS_2O_3 + H_2O = PbS + H_2SO_4$$

Die Schwefelsäure zersetzt das Thiosulfat nach der bekannten Gleichung und leitet die Schwefeltonung ein. (Valenta a. a. O.). Ist jedoch gleichzeitig mit dem Bleisalze eine genügende Menge von Goldsalz vorhanden, so tritt, wie Verfasser experimentell nachwies, keine oder nur eine sehr geringe Schwefeltonung ein und man erhält mit

[1] Behandlung der für den Auskopierprozess bestimmten Emulsionspapier 1896. Verlag von W. Knapp, Halle a. S.

[2] Photogr. Corresp. 1868. S. 65.

[3] „ „ 1892.

Chlorsilberauskopierpapieren gut haltbare Kopien. Die Gefahr der Schwefeltonung ist also, wenn man nicht versäumt genügende Mengen von Goldsalzen dem Bade zuzuführen und dasselbe nicht zu stark ausnützt, durchaus keine so grosse und man erhält bei Verwendung des vom Verfasser empfohlenen einfachen Tonfixierbades:

man löst in 1000 Theilen destilliertem Wasser:

Bleinitrat . . . . . 10 Thle.,
Fixiernatron . . . . 200 „

und fügt zu 1000 Theilen dieser Vorrathslösung vor dem Gebrauche 50 Thle. Chlorgoldlösung (1 : 100) hinzu

sehr gute Resultate, wenn man die Kopien vor dem Tonen gut auswässert und die Vorsicht gebraucht nicht mehr als 10 Bogen (50×60 cm Bogengrösse) darin zu tonen, worauf es zu den Goldrückständen gegossen wird.

Weit grösser ist die Gefahr einer Schwefeltonung bei sauren Tonfixierbädern [1]); für manche Papiere werden daher direkt schwachalkalische Tonfixierbäder empfohlen. Zu diesem Zwecke fügt man zu obigem Tonfixierbad auf je 1 Liter 5—10 g Kreide, oder Talkpulver (Mercier)[2]), versäume aber trotzdem nicht, die Kopien vor dem Tonen gut auszuwässern, da sonst in Folge des Gehaltes der Kopierpapiere an freien organischen Säuren (Citronen-, Weinsäure) eine Schwefeltonung eingeleitet wird, indem diese Säuren das Fixiernatron zersetzen würden.

An Stelle des Fixiernatrons wurden von verschiedenen Seiten andere Fixiermittel wie Ammoniumthiosulfat, Thiosinamin[3]) u. A. empfohlen; diese haben sich jedoch in der Praxis bisher keinen Eingang verschaffen können, indem dieselben keine Vortheile gegenüber dem Fixiernatron zu bieten vermögen.

Gewinnung des Goldes aus gebrauchten Goldtonbädern.

Gebrauchte, im Laufe der Zeit unbrauchbar gewordene Tonbäder können, wie aus den vorhergehenden Betrachtungen hervorgeht, noch ganz nennenswerthe Mengen von Gold enthalten, deren Wiedergewinnung sich lohnt.

Aus neutralen und alkalischen Tonbädern lässt sich das Gold mit Eisenvitriollösung fällen, wenn man diese Bäder mit etwas Salzsäure ansäuert und hierauf die gleichfalls ausgesäuerte Eisenvitriollösung zufügt. Der nach einiger Zeit sich absetzende Niederschlag wird durch Dekantieren von der überstehenden klaren Flüssigkeit getrennt, ausgewaschen und mit Salpetersäure behandelt, worauf er nach Zusatz von Wasser abfiltriert, das Filter eingeäschert und der Rückstand durch Behandeln mit Königswasser in der gewöhnlichen Weise auf Aurichlorid verarbeitet wird.

---

[1]) Solche Tonfixierbäder werden wegen der brillanten Töne, welche sie mit gewissen Emulsionspapieren geben und weil sie rasch tonen, insbesonders von Amateurphotographen häufig angewendet. Solche Tonfixierbäder wurden von Kurtz, Gaedike u. A. angegeben. Die Vorschrift des letzteren lautet: Wasser 1000. Borsäure 30, Fixiernatron 100, Bleinitrat 15, Rhodanammonium 20 und Chlorgold 0,3 Thle.

[2]) Bull. de la Société française 1894. S. 357.

[3]) F. Liard, Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1897. S. 433. Liesegang, W. Photogr. Bl. 1897. S. 215.

Auch mit Hülfe von Zinkstaub lässt sich das Gold aus Tonbädern fällen, diese Methode eignet sich insbesondere zur Fällung des Goldes aus stark verdünnten Goldlösungen und stört ein Gehalt an Rhodansalzen nicht, ebensowenig ein solcher an Fixiernatron, wie dies bei den Tonfixierbädern der Fall ist.

Zur Ausführung dieses Verfahrens, welches von Stiebel[1]) zur Gewinnung der Edelmetalle aus photographischen Rückständen empfohlen wurde, werden die betreffenden Ton- oder Tonfixierbäder schwach alkalisch gemacht und pro Liter mit ca. 2 g guten Zinkstaubes versetzt, welcher mit der Flüssigkeit wiederholt geschüttelt wird. Nach einigen Tagen wird der grünschwarze Bodensatz von der überstehenden Flüssigkeit durch Abgiessen getrennt und mit Salpetersäure behandelt, wobei Silber, Zink, Blei u. s. w. in Lösung gehen und das Gold zurückbleibt, welches in der S. 184 angegebenen Weise auf Chlorid weiter verarbeitet werden kann.

Platin.

Symb. = Pt. AG. = 194,3.

Das Platin ist ein seltenes Element; es findet sich im Schwemmsande mancher Flüsse im Ural, in Borneo, in Brasilien und Neugranada. Es wird durch den Waschprozess in Form kleiner grauer Körner erhalten, welche aus Platin, legiert mit Eisen und kleinen Mengen der übrigen Platinmetalle, bestehen.

In den uralischen Minen, welche bekanntlich fast durchweg Schwemmsand verarbeiten, sind durchschnittlich in 1600 kg Waschgut 17—21 g Platin enthalten. Die Platin führende Schicht liegt in einer Tiefe von 2—14 m. Die russische Platinproduktion betrug im Durchschnitt der letzten 12 Jahre 3124 kg.

Die alte Verarbeitungsmethode dieses Rohplatins bestand darin, dass man dasselbe in Königswasser löste, die saure Lösung mit Salmiak fällte und den Platinsalmiak durch Glühen in Platinschwamm verwandelte, welcher zusammengepresst und glühend gehämmert wurde, wobei er dicht und geschmeidig wird.

Neuerer Zeit schmilzt man das Platinerz im Knallgasgebläse oder mit Hülfe des elektrischen Stromes in Kalktiegeln, wobei eine Legierung von Platin mit Iridium und Rhodium erhalten wird, welche härter als reines Platin ist, was für gewisse industrielle Verwendungen vortheilhaft erscheint. Bei den heutigen hohen Platinpreisen rentiert es es sich aus den Entwicklungsbädern für Platinpapiere das Platin wieder zu gewinnen. Diese Bäder enthalten meistens Kaliumplatinchlorür, welches mit Eisenvitriol leicht zu Platin reduziert werden kann. Man arbeitet vortheilhaft in folgender Weise: Die alten Bäder werden auf 60° C. erwärmt und sodann auf je 4 Thle. derselben 1 Thl. gesättigte Eisenvitriollösung zugesetzt. Das reduzierte Platin bildet einen feinen schwarzen Niederschlag, welcher durch Filtrieren, Auswaschen mit Salzsäure und Lösen in Königswasser (siehe S. 200) auf Platinsalze verarbeitet wird.[2])

[1]) Photogr. Corresp. 1893. S. 39, 547 und Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1895. S. 17.
[2]) Brit. Journ. of Photogr. 1891.

Das reine Platin hat eine weisse Farbe, ist unveränderlich durch Luft und Feuchtigkeit und schmilzt nur im Knallgasgebläse resp. im elektrischen Ofen. Es hat das spezifische Gewicht von 21,5, ist sehr dehnbar, lässt sich schweissen und wird von Säuren mit Ausnahme von Königswasser nicht angegriffen, worauf seine Verwendung in der Schwefelsäurefabrikation (Gefässe zum Konzentrieren der Säure) beruht.

Im fein vertheilten Zustande (Platinschwamm, Platinmohr, Platinschwarz) hat es die Eigenschaft Gase an seiner Oberfläche zu verdichten. (Verwendung bei der Döbereinerschen Zündmaschine.)

Platinoverbindungen.
(Platinoxydulverbindungen).

Platinochlorid (Platinchlorür) $PtCl_2 = 265,1$ wird durch Erhitzen von Platintetrachlorid auf 300° als grünlichgraues in Wasser unlösliches Pulver erhalten. Es löst sich in heisser Salzsäure mit rother Farbe; diese Lösung giebt mit der entsprechenden Menge Kaliumchlorid versetzt, nach dem Eindampfen zur Krystallisation das in der Photographie am meisten angewendete wichtigste Platinsalz, das

Kaliumplatinchlorür $K_2PtCl_4 = 413,9$. Zur fabriksmässigen Darstellung dieses Salzes schlägt man jedoch nicht diesen Weg ein, sondern reduziert Platinchlorid in wässeriger Lösung mittels schwefliger Säure oder anderer Reduktionsmittel zu Platinochlorid, dessen Lösung dann mit der nöthigen Menge Kaliumchlorid versetzt und zur Krystallisation gebracht wird.

Die Durchführung des Verfahrens mit schwefliger Säure geschieht nach Pizzighelli und Hübl in folgender Weise:

50 g Platinchlorid werden in 100 ccm Wasser gelöst, am Wasserbade auf 100° C. erwärmt und nun ein lebhafter Strom von Schwefeldioxyd, welches früher sorgfältig gewaschen wurde, hindurch geleitet. Nach einiger Zeit färbt sich die gelbe Flüssigkeit intensiv roth; es ist dies ein Zeichen, dass der grösste Theil des Platinchlorides in Chlorür umgewandelt ist. Man prüft nun von Zeit zu Zeit, indem man einen Tropfen Flüssigkeit auf eine Porzellanplatte bringt und einen Tropfen Salmiaklösung zufügt und hört mit dem Einleiten von schwefliger Säure erst auf, bis diese Probe keinen gelben Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid mehr giebt. Ist dieser Augenblick eingetreten, so wird der Gasstrom augenblicklich unterbrochen, da eine weitere Einwirkung von Schwefeldioxyd nach vollendeter Reaktion schädlich wirkt, indem es einem Verluste an Platin gleichkommt. Das zu lange Einleiten bewirkt nämlich die Bildung von Platinsulfit, welches Salz durch organische Eisensalze nicht reduzierbar ist. Bei zu früher Unterbrechuug des Gasstromes wäre in der Flüssigkeit noch Platinchlorid vorhanden, welches sich beim nachherigen Versetzen der Lösung mit Chlorkalium sls unlösliches Kaliumplatinchlorid abscheiden würde. Es erfordert somit die Reduktion der Platinchloridlösung mit schwefliger Säure, besonders am Ende der Operation die grösste Aufmerksamkeit, indem sonst immer Verluste an Platin resultieren. Die Reduktion geht nach der Gleichung:

$$PtCl_4 + SO_2 + 2\,H_2O = PtCl_2 + 2\,HCl + H_2SO_4 \text{ vor sich.}$$

Die Lösung enthält somit neben Platinchlorür freie Salzsäure und Schwefelsäure. Um dieselbe auf Kaliumplatinchlorür zu verarbeiten, wird sie erkalten gelassen, in eine Porzellanschale gegossen und mit einer heissen Lösung von 25 g Chlorkalium in 50 ccm Wasser unter stetem Umrühren versetzt. Hierbei scheidet sich das Kaliumplatinchlorür in Form eines Krystallmehles ab. Man lässt erkalten, sammelt nach 24 stündigem Stehen den Krystallbrei auf einem Saugfilter und wäscht mit wenig Wasser und dann mit Alkohol so lange, bis die abgesaugte Flüssigkeit nicht mehr sauer reagiert.

Das Waschen mit Alkohol, sowie das folgende Trocknen des Krystallmehles nimmt man am besten nicht am Lichte, sondern im Dunkeln vor, weil das Platinsalz in Berührung mit Alkohol im Lichte leicht eine Zersetzung erleidet.

Das in der geschilderten Weise hergestellte Salz ist vollkommen rein und zur Bereitung der Sensibilisierungsflüssigkeit für Platindruck geeignet; ein nochmaliges Umkrystallisieren wäre zwecklos. Man erhält bei Befolgung der hier angegebenen Verhältnisse aus je 100 g Platinchlorid ($PtCl_4 \cdot 2\,HCl + 6\,H_2O$) 74—75 g des Doppelsalzes. Die Mutterlaugen werden nicht weiter auf Kaliumplatinchlorür ausgebeutet, sondern mit anderen Platinrückständen gemeinsam verarbeitet.

Andere Methoden zur Herstellung von Kaliumplatinchlorür beschreibt Carey Lea.[1]) Dieselben bestehen in der Reduktion von Kaliumplatinchlorid mit saurem Kaliumsulfit (Erhitzen im Wasserbade durch 10—12 Stunden) resp. in der Reduktion durch Hypophosphite der Alkalien.[2])

Max Gröger[3]) empfiehlt das Thomsensche Verfahren (Umsetzung des Chlorides mit Cuprochlorid) bei Gegenwart von Zinkoxyd. Dieser Zusatz hat den Zweck den umgekehrten Verlauf der Reaktion:

$$K_2PtCl_6 + Cu_2Cl_2 = K_2PtCl_4 + 2\,CuCl_2.$$

zu verhindern.

Gröger verfährt folgendermaassen: 8 Thle. krystallisiertes Kupferchlorid ($CuCl_2 + 2\,H_2O$) werden in 100 Thle. kaltem Wasser gelöst und mit 1,4 Thle. Zinkstaub geschüttelt. Ist ein gleichförmiger Niederschlag von Cuprochlorid entstanden, so fügt man 10 g fein geriebenes Kaliumplatinchlorid hinzu und schüttelt. Dann giebt man 5 Thle. Zinkoxyd hinzu und schüttelt wieder, bis die gelben Körnchen verschwunden sind. Der aus basischem Kupferchlorid und überschüssigem Zinkoxyd bestehende Niederschlag wird abfiltriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Filtrat und Waschwässer werden mit Salzsäure angesäuert und zur Krystallisation eingedampft. Das auskrystallisierte Salz wird im Dunklen getrocknet und nachdem es erst mit HCl-hältigem, dann mit reinem Alkohol gewaschem wurde, mit der fünffachen Menge kalten Wassers behandelt, dabei geht K_2PtCl_4 in Lösung, K_2PtCl_6 dagegen nicht. Die Lösung wird eingedampft und krystallisieren gelassen. Die Ausbeute ist bei diesem Verfahren grösser als bei anderen.

Kaliumplatinchlorür bildet dunkelrothe Prismen, welche sich in 6 Thle. Wasser vollkommen lösen. Es ist in Alkohol unlöslich, licht- und luftbeständig und darf keine saure Reaktion zeigen.

Die Hauptverwendung in der Photographie findet das Kaliumplatinchlorür zu Zwecken des Platindruckes (Platinotypie). Dieses, ausserordentlich haltbare schöne Kopien liefernde Verfahren wurde von W. Willis 1873 erfunden; es beruht darauf, dass wenn man ein Gemenge von Platinsalz und Ferrooxalat auf Papier aufträgt und dem Lichte nach dem Trocknen aussetzt, das Ferrioxalat zu Ferrosalz reduziert wird, während das Platinsalz unverändert bleibt; beim Entwickeln des Bildes mit oxalsaurem Kali wird das Ferrooxalat gelöst und das Platinsalz an den belichteten Stellen reduziert:

$$6\,FeC_2O_4 + 3\,K_2PtCl_4 = 3\,Pt + 2\,(C_2O_4)_3Fe_2 + Fe_2Cl_6 + 6\,KCl.$$

---

[1]) Americ. Journ. of Scientific 1894.

[2]) 1 Thl. Natriumhypophosphit genügt zur Reduktion von 8—9 Thl. Platinchlorid. Die wässerige Lösung wird am Wasserbade auf 80—90° erhitzt. Die Reduktion nimmt bei dieser Behandlung 10—15 Stunden in Anspruch.

[3]) Ztschr. f. angew. Chem. 1897, S. 152—156.

Man unterscheidet heute, wo das Willissche Verfahren von Pizzighelli, Hübl u. A. wesentlich verbessert wurde, ein kaltes und heisses Entwicklungsverfahren; auch wird direkt kopierendes Platinpapier in den Handel gebracht. Dieses letztere ist ein mit Ammonium- oder Natriumferrioxalat, Kalium- oder Natriumoxalat und Kaliumplatinchlorür präpariertes Papier.

Darstellung und Behandlung von Platinpapier.

Zur Herstellung von Platinpapier mit heisser Entwicklung benöthigt man folgende Präparate:

a) Kaliumplatinchlorür-Lösung. Zur Herstellung der Normalplatin-Lösung wird 1 Thl. des Salzes in 6 Thle. destilliertem Wasser aufgelöst.

b) Ferrioxalat-Lösung. Aus 500 g Eisenchlorid wird durch Fällen mit Aetznatron oder Ammoniak Eisenhydroxyd dargestellt. Dieses wird durch Abpressen von dem grössten Theile des Wassers befreit, mit ca. 200 g Oxalsäure gemischt, und bei Lichtabschluss einige Tage sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wird filtriert und die Flüssigkeit einer Eisen- und Oxalsäurebestimmung unterzogen. Man verdünnt sodann die Lösung mit soviel destilliertem Wasser, dass in je 100 ccm Flüssigkeit 20 g Ferrioxalat [$Fe_2(C_2O_4)_3$] enthalten sind, worauf man noch so viel feste Oxalsäure zufügt, dass dieselbe, einschliesslich der vielleicht schon in Lösung befindlichen freien Säure, 8—10 % des Ferrioxalats beträgt. (Normal-Eisenlösung).

Durch Lösen von 0,4 g Kaliumchlorat in 100 ccm dieser Flüssigkeit wird die Chlorat-Eisenlösung dargestellt.

Für kleine Bilder mit feinen Details wählt man ein glattes, für grosse Bilder, welche durch den Gesammteindruck wirken sollen, ein filzartig rauhes, am besten sogenanntes unsatiniertes Papier.

Für Bilder in bläulich-schwarzem Ton soll das Papier mit Harz oder feiner Gelatine, für solche in braunem Ton mit Stärkekleister geleimt sein. Mit Ultramarin stark gebläutes Papier ist auszuschliessen.

Als Vorpräparation wird das Papier in eines der nachstehenden Bäder ganz eingetaucht, zum Trocknen aufgehängt und, wenn nöthig, dieser Vorgang mehrmals wiederholt.

Präparations-Lösung für schwarze Bilder: 10 g Gelatine, 800 ccm Wasser, 3 g Alaun, 200 ccm Alkohol.

Präparations-Lösung für braune Bilder: 10 g Arrow-root, 800 ccm Wasser, 200 ccm Alkohol.

Die Sensibilisierungs-Lösung besteht:

Für harte Negative:

24 ccm Platin-Lösung,
22 „ Eisen-Lösung.

Für Negative, wie solche beim Silberdruck verwendet werden:

24 ccm Platin-Lösung,
14 „ Eisen-Lösung,
8 „ Chlorat-Eisenlösung.

Für flaue Negative, Reproduktionen, Stiche u. s. w.:

24 ccm Platin-Lösung,
22 „ Chlorat-Eisenlösung.

1 ccm dieser Lösungen genügt zur Präparation von ca. 350 qcm Papierfläche.

Bei stärker saugendem Papier setzt man diesen Mischungen 4 ccm Wasser zu. Das Papier soll vor dem Sensibilisieren nicht zu trocken sein, es ist daher zweckmässig, dasselbe zunächst einige Stunden in einem feuchten Raume zu exponieren.

Die Lösung wird mittels eines Borstenpinsels aufgetragen, und dann das Papier bei 30—40° scharf getrocknet.

Das sensibilisierte Papier muss in Chlorcalciumbüchsen aufbewahrt werden.

Das Kopieren der Bilder erfordert, besonders bei trübem Wetter, eine viel kürzere Exposition als bei Anwendung von Silberpapier. Das Bild erscheint in brauner Farbe, bei richtiger Kopierzeit sind die zarten Schatten noch nicht erschienen.

Als Entwicklungs-Lösung für schwarze Töne dient eine auf ca. 80° C. erwärmte, mit Oxalsäure, oder Citronensäure stark angesäuerte, kalt gesättigte Lösung von normalen Kaliumoxalat. Das Bild wird mit derselben übergossen. — Reichlich belichtete Kopien können in einer kalten wässerigen Oxalat-Lösung hervorgerufen werden.

Für braune Töne wird der konzentrierten Kaliumoxalat-Lösung $^1/_2$—1 % Quecksilberchlorid zugesetzt, z. B.: 300 Thle. Kaliumoxalat, 1000 Thle. Wasser und 5 Thle. Quecksilberchlorid gelöst in 100 ccm heissem Wasser. Man erwärmt die Oxalat-Lösung auf 80° C. und fügt dann die Quecksilber-Lösung zu. Der Farbenton variiert mit der Menge des Quecksilbersalzes.

A. Lainer[1]) verwendet zur Herstellung von Platinpapier mit kalter Entwicklung folgende Präparation:

Eisenlösung:	Ammoniumferrioxalat	50 g
	Wasser (destilliertes)	50 ccm
	Oxalsäure Lösung (1 : 10) . . .	15 „

und mischt pro Bogen für normale Negative: Kaliumplatinchlorürlösung (1 : 6) 7,2 ccm und Eisenlösung 4,8 ccm, für flaue Negative: Kaliumplatinchlorürlösung (1 : 6) 8 ccm, Eisenlösung 4 ccm und Ammoniumdichromatlösung (1 : 25) 0,8 ccm.

Zur Sensibilisierung von Platinpapier mit kalter Entwicklung empfiehlt Hübl,[2]) um den Entwicklungsprozess zu beschleunigen, Zusätze von Bleioxalat. Es wird der normalen Ferrioxalatlösung auf je 100 ccm 1 g Bleioxalat zugesetzt (Bleieisenlösung). Für die Sensibilisierung eines Bogens von 50 × 75 cm mischt man

Platinlösung (1 : 6)	3 ccm
Bleieisenlösung	4,5 „

und verdünnt für glattes Papier mit 3, für rauhes mit 5—8 ccm Wasser. Für Rivesrohpapier wird der obigen Präparation vor dem Verdünnen mit Wasser 1 ccm Oxalsäure-Gelatinelösung (2 g Gelatine, 20 ccm Wasser, 0,5 g Oxalsäure) zugesetzt.

Zusätze von 5—10 Tropfen Natriumplatinchloridlösung (1 : 10) bewirken härteres Kopieren und erhöhte Brillanz der Bilder, im gleichen Sinne wirkt Kaliumdichromat (1 : 100). Für reichlich gedeckte Negative wird ein Theil des Ferrioxalates durch Natriumferrioxalat ersetzt:

Platinlösung (1 : 6)	2,5 ccm
Bleieisenlösung	2,5 „
Natriumferrioxalatlösung (1 : 2) .	2 „
Wasser	2—5 „

Entwickelt wird mit einer Kaliumoxalatlösung 1 : 3 oder mit dem Oxalatphosphatentwickler: Kaliumoxalat 100, Kaliumphospat 50, Wasser 1000 ccm. — Glycerin wirkt als Verzögerer.

Nach dem Entwickeln werden die Bilder in eine Lösung von 1 Thl. Salzsäure in 50 Thle. Wasser gebracht und einige Minuten darin belassen. Diese Salzsäurelösung wird zwei- bis dreimal gewechselt, und schliesslich durch Waschen mit Wasser aus den Bildern entfernt. Nach dem Trocknen können die Bilder kartonniert werden.

Sollten die Bilder nach dem Trocknen beim Befeuchten die Eigenschaften des Fliessens zeigen, so genügt es, dieselben nach dem Waschen durch einige Minuten in eine kalt gesättigte Alaunlösung zu legen und hierauf nochmals kurz zu waschen.

Pizzighellis Platinverfahren mit Auskopieren. Die empfindliche Mischung besteht aus:

A.	Kaliumplatinchlorür	10 g,
	destilliertes Wasser	60 ccm,
B.	Ammoniumferrioxalat	40 g,
	Gummi arab. gepulv.	40 g,
	Kaliumoxalatlösung (5 : 100)	100 ccm,
	Glycerin	3 ccm,
C.	Eisengummilösung B	100 ccm,
	Kaliumchloratlösung (1 : 20)	8 ccm,
D.	Quecksilberchloridlösung (1 : 100)	20 ccm,
	Kaliumoxalatlösung (5 : 100)	40 ccm,
	Gummi arab. gepulv.	24 g,
	Glycerin	2 ccm.

[1]) Photogr. Corresp. 1894, S. 518. Vgl. auch Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1895. S. 287.
[2]) Der Platindruck 1895, Knapp Halle a. S., S. 75 u. f.

Die Lösungen C und D sind lichtempfindlich, müssen daher im Dunkeln aufbewahrt werden.

Lösung B wird in der Weise hergestellt, dass man die Kaliumoxalatlösung auf ca. 40—50° C. erwärmt, darin dann dass Ferrisalz und das Glycerin löst und die warme Lösung zu dem in einer Reibschale befindlichen Gummi unter Umrühren nach und nach zufügt. Man verreibt eine Zeit lang und lässt dann die Mischung durch einige Stunden stehen, damit sich etwa zusammengeballte und ungelöste Gummitheilchen vollkommen lösen können. Man verreibt dann noch gut und seiht die Lösung durch ein reines Tuch in eine weithalsige Flasche. Die dickflüssige Lösung ist trübe und von grüner Farbe. Mit der Zeit bildet sich ein feiner Niederschlag, der vor dem Gebrauche gut aufgerührt wird. Auch diese Lösung ist lichtempfindlich.

Zur Präparation des Papieres werden die Lösungen in folgenden Verhältnissen gemischt:

Für schwarze Bilder und Negative mittlerer Dichte:

Platinlösung A	5 ccm	Menge für einen Bogen 45 × 58 cm.
Gummieisenlösung B	6 „	
Gummichlorateisenlösung C	2 „	
Zusammen	13 ccm	

Für sepiabraune Bilder:

Platinlösung A	5 ccm	Menge für einen Bogen 45 × 48 cm.
Gummichlorateisenlösung C	4 „	
Gummiquecksilberchloridlösung D .	4 „	
Zusammen	13 ccm	

Nicht völlig auskopierte Bilder kann man mit einer kalten 5 %igen Lösung von Kaliumoxalat oder Soda fertig entwickeln.

Zur Fixierung werden die Platindrucke wie bei der vorigen Methode mit Salzsäure behandelt und gewaschen.

Zur Verstärkung von kurz kopierten Platindrucken wurden von verschiedenen Seiten Vorschläge gemacht, jedoch hat bis jetzt keiner derselben praktische Verwendung gefunden, weil stets eine Verschleierung der Weissen die Verstärkung begleitete und bei Anwendung von Aurichlorid überdies noch der Ton der Platindrucke eine starke Veränderung erleidet, wie dies bei Dollonds Methode[1]) (Verwendung von Glycerin- und Aurichloridlösung) der Fall ist.

Hübl[2]) empfiehlt folgende Platinverstärkung: 3 g Natriumformiat werden in 30 ccm Wasser gelöst; ferner bereitet man sich eine Lösung von 0,6 g Platinchlorid in 30 ccm Wasser und taucht die Bilder in eine Verstärkerflüssigkeit bestehend aus je 1 ccm obiger Lösungen und 30 ccm Wasser so lange ein, bis die nöthige Kraft erreicht ist.

Platindrucke lassen sich auch mit Hülfe von Uransalzen tonen, wodurch röthlichbraune Töne erzielt werden, hierzu eignet sich das von Namias empfohlene Urantonbad für Bromsilberpapierbilder.[3]) Hübl verwendet zu diesem Zwecke folgende Lösungen: A. Urannitrat 10 g, Wasser 100 ccm, Essigsäure 10 ccm; B. Ferricyankaliumlösung 1 : 10; C. Rhodanammoniumlösung 1 : 2. Man mischt vor dem Gebrauche 1000 ccm Wasser mit je 10 ccm A, B und C. Die so getonten Bilder verdanken ihre röthliche Färbung dem mechanisch von Platin festgehaltenen Niederschlag von Ferrocyanuran.

Die Bildung von Berlinerblau auf Platindrucken, kann durch folgende Behandlung erzielt werden: Man löst 10 Thle. Ammoniumeisenalaun in 100 Thle. Wasser und fügt 10 Thle. Salzsäure zu. Von dieser Lösung giebt man zu 1 Liter destillierten Wassers 5 ccm, ferner 2 ccm Ferricyankaliumlösung 1 : 10 und 5 ccm Rhodanammoniumlösung 1 : 2. Alkalien zerstören sowohl die rothbraune als auch die Blaufärbung getonter Bilder.

---

[1]) Photogr. Corresp. 1894, S. 536. Vergl. auch Photogr. Rundsch. 1894, S. 225.
[2]) Der Platindruck 1895, S. 493.
[3]) Siehe S. 172 dieses Buches.
[4]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1895, S. 493.

Das Kaliumplatinchlorür wird neuerer Zeit fast allgemein an Stelle des Chlorides zum Tonen von Silberkopien auf stumpfen Papieren: Salzpapier, Arow-root-, Algeïn-, Harzemulsionspapier, sowie für Mattcelloidinpapier angewendet, da es, wie der Verlauf der Reaktion, welcher nach der Gleichung:

$$K_2PtCl_4 + 2\,Ag = 2\,KCl + 2\,AgCl + Pt$$

vor sich geht, zeigt, günstiger als das Chlorid oder dessen Doppelsalze wirkt (s. unten). Die Platintonung allein liefert unter Umständen manchmal gelbe Weissen. Die schönsten Resultate giebt die kombinierte Gold-Platintonung.

Für sein Harzemulsionspapier[1]) empfiehlt der Verfasser die ausgewässerten kräftig gehaltenen Kopien vorerst in einem gewöhnlichen Goldbade, z. B.: 0,3 g Goldchlorid, 8 g Borax und 1000 ccm Wasser so lange zu belassen, bis sie einen tief dunkelvioletten Ton (in der Durchsicht) angenommen haben.

Man nimmt sie sodann aus dem Bade und bringt sie nach dem Abspülen mit Wasser in ein Platintonbad aus Kaliumplatinchlorür 1 g, Wasser 300 ccm, Salpetersäure 20 Tropfen. In demselben nehmen sie rasch eine schwarze Färbung an, welche nach dem Fixieren, Waschen umd Trocknen der Bilder diese als guten Platindrucken täuschend ähnlich erscheinen lässt.

Für Celloidinmattpapiere eignet sich sehr gut folgendes Platintonbad: Wasser 1000 ccm, Phosphorsäure (D = 1,20) 25 ccm und Kaliumplatinchlorür 1,7 g.

Die Kopien werden gewässert, in einer 2 %igen Kochsalzlösung einige Zeit belassen und dann ganz kurze Zeit in einem Boraxgoldtonbade (Wasser 1000, Borax 10, Goldchloridlösung [1 : 100] 38 ccm) getont, worauf sie in obiges Platintonbad gebracht werden, in welchem sie die Farbe des echten Platindruckes annehmen.[2])

Die Zusammensetzung des Metallniederschlages so getonter Silberbilder ist 1 Thl. Gold, 4 Thle. Silber, 20 Thle. Platin, woraus sich die grosse Haltbarkeit derselben erklärt (Valenta).

Platiniverbindungen.

Platinihydroxyd (Platinhydroxyd) $Pt(OH)_4$ entsteht, wenn man zu einer Lösung von Platinchlorid Natronlauge fügt und die Lösung sodann mit Essigsäure übersättigt. Rothbrauner Niederschlag, in Säuren mit Ausnahme von Essigsäure leicht löslich unter Bildung von Salzen, von denen die Sauerstoffsalze sehr unbeständig sind:

Das Platinhydroxyd besizt analog dem Aurihydroxyd auch einen säureartigen Charakter (Platinsäure), indem es sich in Alkalien löst und mit denselben Salze bildet.

Das Bariumsalz der Platinsäure $Pt\negthinspace<\negthinspace\begin{matrix}(OH)_2\\ O_2Ba\end{matrix} + 3\,H_2O$ wird aus Platinchlorid durch Barytwasser als gelber Niederschlag gefällt.

Platinichlorid (Platintetrachlorid, Platinchlorid) $PtCl_4 = 335{,}9$. Das Platinchlorid bildet den Ausgangspunkt zur Darstellung aller übrigen Platinverbindungen; man erhält es durch Auflösen des Metalles in Königswasser und Eindampfen der gelbrothen Lösung, wobei Krystalle von Platinchlorwasserstoffsäure $H_2PtCl_6 + 6\,H_2O$ resultieren, welche beim Erhitzen Chlorwasserstoff abgeben und braunes zerfliessliches Platinchlorid zurücklassen. Platinchlorid löst sich in Wasser, Alkohol und Aether.

---

[1]) Photogr. Corresp. 1891. S. 564.

[2]) E. Valenta, Die Behandlung der für den Auskopierprozess bestimmten Emulsionspapiere 1896. S. 76.

Die Platinchlorwasserstoffsäure bildet mit Metallen Salze, von denen das Kaliumplatinchlorid, Ammoniumplatinchlorid und das Natriumplatinchlorid zu erwähnen sind. Das erstere Salz ist in Wasser schwer löslich. Das Natriumplatinchlorid $Na_2PtCl_6 + 6\,H_2O$ krystallisiert in gelben Prismen, verliert bei 100 °C. sein Krystallwasser und zerfällt zu einem gelben Pulver. Es wird im Platindrucke mit kalter Entwicklung als Zusatz zur Sensibilisierung und ebenso wie das Platinchlorid zu Tonungszwecken von Silberkopien verwendet.

Zu Tonungszwecken empfahl De Carauza Lösungen von Platinchlorid, welche etwas freie Salzsäure enthielten. Später wurden Lösungen von Platinchlorid, welche Salpetersäure, Citronensäure, Phosphorsäure enthielten, empfohlen. Die Salz- oder Salpetersäure haltenden Bäder greifen jedoch das Bild stark an, weshalb Bäder mit Phosphorsäure oder organischen Säuren vorzuziehen sind, wobei jedoch erwähnt werden soll, dass Bäder mit organischen Säuren sehr langsam tonen, während Platintonbäder, welche Salpetersäure oder Phosphorsäure enthalten, rasch tonen und brillante Schwärzen geben (Valenta).[1]

Platinchlorid wirkt ungünstiger als das Platinchlorür, indem bei dem ersteren, wenn man es zum Tonen von Silberkopien verwendet, nach der Gleichung:

$$PtCl_4 + 4\,Ag = Pt + 4\,AgCl$$

4 Atome Silber gegen 1 Atom Platin umgesetzt werden, während beim Platinchlorür das Verhältniss 2 : 1 ist (s. S. 200).

Platinisulfid (Schwefelplatin) $PtS_2 = 258{,}3$ entsteht als schwarzer in Schwefelalkalien löslicher Niederschlag beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Platinchlorid.

Platinamidverbindungen.

Das Platin bildet mit Ammoniak eine Reihe von Verbindungen, welche als platinhältige Basen und deren Salze zu betrachten sind. Dieselben sind nach folgenden empirischen Formeln zusammengesetzt:

$$Pt(NH_3)_2X_2,\ Pt(NH_3)_2X_4,\ Pt(NH_3)_4X_2,\ Pt(NH_3)_4X_4,$$

wobei X verschiedene Säurereste oder Halogenatome bezeichnet. Man erhält sie durch Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorid. Durch Ersetzung der Säurereste durch Hydroxyl entstehen aus denselben platinhaltige Basen, z. B. $Pt(NH_3)_4(OH)_2$, welche in ihren chemischen Eigenschaften den Hydroxyden der Alkalimetalle ähnlich sind.

Diese Verbindungen dürften in der photographischen Chemie insofern eine Rolle zu spielen berufen sein, als einzelne von ihnen sich gut zu Tonungszwecken eignen und auch zu diesem Zwecke in photographischen Geheimmitteln verwendet werden.

Palladium.

Symb. = Pd. AG. = 105,5.

Findet sich ausser in Platinerzen auch mit Eisen legiert und in selenhaltigen Erzen. Es wird dargestellt, indem man die Lösung der

[1] Photogr. Corresp. 1892. Vergl. Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1893, S. 465.

palladiumhaltigen Platinerze mit Salmiak fällt und das Filtrat mit Soda und Quecksilbercyanid versetzt, wobei Palladiumcyanid gefällt wird, welches das Metall beim Glühen hinterlässt. Silberweisses Metall, leichter schmelzbar als Platin (verdampft im Knallgasgebläse); es ist im fein vertheilten Zustande in kochender Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure löslich.

Palladium absorbiert Wasserstoff in noch weit grösserem Maasse als Platin und Silber. Es bildet analog dem Platin zwei Reihen von Verbindungen, Oxydul- und Oxydverbindungen, von denen die ersteren sich durch Beständigkeit auszeichnen und wohlcharakterisiert sind.

Palladiumdichlorid (Palladiumchlorür) $PdCl_2$, Mg = 176,3 hinterbleibt beim Verdampfen der Lösung von Palladium in Königswasser als braune hygroskopische Masse, es bildet analog dem Platin Doppelsalze, von denen das Kaliumpalladiumchlorür K_2PdCl_4 = 325,1 neuerer Zeit zu Tonungszwecken empfohlen wurde. Dasselbe wird aus Palladiumchlorid dargestellt, indem man dessen wässerige Lösung mit etwas Salzsäure versetzt, und nachdem die berechnete Menge von Kaliumchlorid zugefügt wurde, im Wasserbade zur Trockne eindampft, worauf der Rückstand entsprechend erhitzt wird. Es bildet tiefgelbe bis bräunliche Prismen und ist im heissen Wasser leichter als im kalten löslich. Aus der warmen wässerigen Lösung wird es durch Alkohol in Form goldgelber Blättchen gefällt.

Das Kaliumpalladiumchlorür, zur Tonung von Silberkopien verwendet, giebt in sehr verdünnter Lösung mit Citronensäure und Kochsalz sepiabraune bis schwarze Töne. Ein solches Tonbad nach A. Kelly und H. Humley.[1]) ist folgendes:

Kaliumpalladiumchlorür . . .	5 g
Kochsalz	50 „
Citronensäure	60 „
Wasser	1200 ccm

Ferner wurde Palladiumdichlorid zum Tonen von Diapositiven auf Collodionplatten für Projektionszwecke empfohlen (J. Burlett).[2])

Palladiumjodür (Palladiumdijodid) PtJ_2, Mg = 358,5 bildet einen schwarzen in Wasser unlöslichen Niederschlag, der beim Fällen eines Palladiumoxydulsalzes mit Jodkalium entsteht.

Palladiumsulfat $PdSO_4 + 2\,H_2O$ erhält man durch Auflösen von Palladium in Schwefelsäure, es bildet braune in Wasser leicht lösliche Krystalle, welche sich bei grossem Wasserüberschuss leicht zersetzen.

Palladiumchlorid (Palladiumtetrachlorid) $PtCl_4$ = 247,1 entsteht beim Auflösen von Palladium in Königswasser, zersetzt sich aber beim Eindampfen in Palladiumchlorür und Chlor (s. oben). Es ist ein zinnoberrothes Pulver, welches mit den Chloriden der Alkalimetalle krystallisierte Doppelsalze liefert.

---

[1]) Photogr. News 1896, S. 423. Vergl. Eders Handb. d. Photogr. Bd. 4, S. 66,
[2]) Amer. Journ. Photogr. 1896, S. 298.

Osmium.

Symb. = Os. AG. = 190,3.

Das Osmium wird aus den Rückständen von der Herstellung des reinen Platins gewonnen und ist dem Ruthenium sehr ähnlich. Osmium ist der schwerste aller bekannten Körper (spez. Gew. = 22,48) und selbst im Knallgasgebläse nicht schmelzbar, sondern es wird nur metallglänzend und sintert zusammen. Salpetersäure und Königswasser oxydieren es zu Ueberosmiumsäureanhydrid.

Von den Verbindungen des Osmiums wird das Chlorür $Os Cl_2$, Mg = 261,1, welches beim Erhitzen von Osmium im Chlorstrom in Form dunkelgrüner nadelförmiger Krystalle erhalten wird, in der Photographie verwendet und zwar ist es das Doppelsalz Ammoniumosmiumchlorür, welches zu Tonungszwecken dient. Lösungen dieses Salzes tonen Silberbilder mit sepiabrauner Farbe.

Mercier[1]) empfiehlt folgendes Tonbad zum Tonen von Silberkopien:

Osmiumammoniumchlorür . . .	1,5 g
Kaliumosmiat	0,1 „
Essigsäure	15 „
Wasser	1000 „

Beim Schmelzen von Osmium mit Kaliumoxydhydrat und Salpeter entsteht Kaliumosmiat $K_2 Os O_4$, welches aus wässeriger Lösung in dunkelvioletten Oktaedern krystallisiert und gleichfalls zu Tonungszwecken Verwendung finden kann.

Ausser den bereits beschriebenen Elementen findet sich in den Platinerzen noch Ruthenium Symb. = Ru, AG. = 101,4, welches sich dem Osmium anschliesst, ferner Rhodium Symb. = Rh, AG. = 102,7 und Iridium Symb. = Ir, AG. = 192,4.

Das Rhodium ist meist spröde und viel schwieriger schmelzbar als Platin, im reinen Zustande ist es unlöslich in Königswasser, im pulverförmigen Zustande oxydiert es sich beim Erhitzen an der Luft zu Rhodiumoxyd $Rh O_2$, welches ein braunes in Säuren unlösliches Pulver bildet.

Das Iridium ist stahlgrau, spröde, sehr schwer schmelzbar, nicht flüchtig und giebt mit Platin eine sehr feste Legierung, welche zur Herstellung chemischer Geräthschaften dem reinen Platin vorgezogen wird.

Die Iridiumsalze verhalten sich photographisch den Platinsalzen sehr ähnlich. Sowohl Rhodium als auch Iridiumsalze wurden wiederholt zu Tonungszwecken für Silberbilder empfohlen.

Sellon[2]) erhielt mit Rhodiumchlorid braune Töne, mit Iridium aber eine geringe Tonung. Mercier[3]) dagegen erhielt mit Rhodiumnatriumchlorid schlechte gelbliche Töne, auch Rutheniumsalze wirkten schlecht; dagegen erhielt er mit Iridiumkaliumchlorid-Tonbädern schwarzviolette Töne, ähnlich wie bei der Goldtonung.

---

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. 1891, S. 517.
[2]) Photogr. Arch. 1869, S. 312.
[3]) Virages et fixages 1893, Bd. 2. S. 19.

Mercier verwendet folgendes Tonbad: Iridiumkaliumchlorid 1,5 g, Natriumtartrat 0,15 g, Wasser 100 ccm; man kocht 2 Minuten lang und setzt dann zu dieser Lösung 400 ccm Wasser und 10 g Essigsäure.

Natürliches System der Elemente.[1])

Ordnet man alle genauer bekannten Elemente nach steigenden Atomgewichten in einer Reihe, so kann man konstatieren, dass die in ihrem chemischen Verhalten ähnlichsten Elemente durch gewisse Abstände von einander getrennt erscheinen. Diese periodisch in der Reihe wiederkehrenden ähnlichen Elemente lassen sich in der graphischen Darstellung einander nähern, wenn man die Elemente nach der Grösse ihrer Elemente auf einem Papierstreifen aufgeschrieben und diesen in einer Schraubenlinie um einen stehenden Cylinder gewickelt denkt, so dass jedes Element nach einem oder mehr Umläufen des Bandes über das ihm zuletzt vorangegangene ähnliche zu stehen kommt. Die nachstehende Tabelle (S. 205) zeigt den so erhaltenen Cylindermantel in der Papierebene aufgerollt und ausgebreitet.

Das in dieser Weise schematisch dargestellte System zeigt elf Horizontalreihen (Umläufe um den Cylinder) und acht Vertikalreihen. Die letzteren werden als „natürliche Familien" bezeichnet. Jede derselben zerfällt in zwei Unterabtheilungen mit Ausnahme der achten. Sie sind in der Tabelle mit A und B bezeichnet. Die Eigenschaften der Elemente stehen, wie eine nähere Betrachtung zeigt, in der That mit ihrer Stellung im System in einer gewissen Uebereinstimmung.

Familie I, Gruppe A enthält die Alkalimetalle, B die Elemente Kupfer, Silber, Gold, drei Schwermetalle, welche gleich den Alkalimetallen Oxyde von der Formel R_2O zu bilden vermögen, deren entsprechende Salze aber unlöslich in Wasser sind.

Familie II, Gruppe A enthält die Metalle Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium und Barium, welche sämmtlich geradwerthig sind und Oxyde der Formel RO bilden. Gruppe B besteht aus den Metallen: Zink, Cadmium, Quecksilber, welche ebenfalls Oxyde der Formel RO bilden. Quecksilber vermag auch einwerthig aufzutreten und diese Verbindungen zeigen dann mit jenen von Familie I/B manche Aehnlichkeit.

Familie III, in Gruppe A tritt der basische Charakter schon zurück. Die Elemente treten vorwiegend dreiwerthig auf. Gruppe B enthält drei seltene Elemente: Gallium, Indium und Thallium, welche sich dem Aluminium ähnlich verhalten.

Familie IV, Gruppe A enthält die Elemente Kohlenstoff, Silicium, Titan, Zirkonium, Cer und Thorium. Die ersteren zwei sind säurebildende Elemente. Mit steigendem Atomgewichte wird der Charakter der Elemente dieser Gruppe immer basischer. Die Elemente sind normal vierwerthig. Gruppe B: Germanium, Zinn und Blei zeigen mit steigendem Atomgewicht zunehmend basischen Charakter und treten als Basen vorwiegend zweiwerthig auf. Die Verbindungen, in welchen dieselben vierwerthig auftreten, entsprechen jenen von Gruppe A. Die Oxyde RO_2 sind Säureanhydride.

Familie V, Gruppe A enthält die seltenen Elemente: Vanadin, Niob, Didym und Tantal, welche sich in Zusammensetzung ihrer Verbindungen und im chemischen Charakter jenen der Gruppe B, namentlich dem Antimon nähern. Gruppe B: Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut sind von vorherrschend säurebildendem Charakter und werden wieder mit steigendem Atomgewichte mehr und mehr basisch. Sie treten drei- und fünfwerthig auf.

Familie VI, Gruppe A: Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran sind, wie die ganze Familie, normal sechswerthige Elemente, als solche sind sie säurebildend,

[1]) Einleitung in das Studium der Chemie, Dr. Ira Remsen, Tübingen 1895.

Natürliches System der Elemente.

Wasserstoff H = 1.

A I B	A II B	A III B	A IV B	A V B	A VI B	A VII B	VIII
Lithium Li 7,01	Beryllium Be 9,03	Bor B 10,9	Kohlenstoff C 11,97	Stickstoff N 14,01	Sauerstoff O 15,96	Fluor F 19,06	
Natrium Na 23,00	Magnesium Mg 24,3	Aluminium Al 27,04	Silicium Si 28,3	Phosphor P 30,96	Schwefel S 31,98	Chlor Cl 35,37	
Kalium K 39,03	Calcium Ca 39,91	Scandium Sc 43,97	Titan Ti 48,0	Vanadin V 51,1	Chrom Cr 52,0	Mangan Mn 54,8	Eisen, Kobalt, Nickel Fe 55,88 Co 59,4 Ni 58,7
Kupfer Cu 63,44	Zink Zn 65,1	Gallium Ga 69,9	Germanium Ge 72,3	Arsen As 74,9	Selen Se 78,87	Brom Br 79,76	
Rubidium Rb 85,2	Strontium Sr 87,4	Yttrium Y 88,7	Zirkonium Zr 90,4	Niob Nb 93,7	Molybdän Mo 95,8		Ruthenium, Rhodium, Palladium Ru 101,4 Rh 102,7 Pd 105,5
Silber Ag 107,66	Cadmium Cd 111,7	Indium In 113,7	Zinn Sn 118.8	Antimon Sb 119,6	Tellur Te 126.3	Jod J 126,54	
Caesium Cs 132,7	Barium Ba 137,1	Lanthan La 138	Cer Ce 139,9	Didym Di 142,1			
	Erbium E 166	Ytterbium Yb 172,6		Tantal Ta 182	Wolfram W 183,6		Osmium, Iridium, Platin Os 190,3 Ir 192,5 Pt 194,3
Gold Au 196,7	Quecksilber Hg 199,8	Thallium Tl 203,7	Blei Pb 206,4	Wismut Bi 208,4			
			Thorium Th 231,9		Uran U 238,8		
1 (2, 3)	2 (1)	3 (1)	4 (2)	5 (3)	6 (2)	7 (1)	8 (2, 3, 4) werthig.

als minderwerthige basenbildend ($Cr_2 O_3$). Gruppe B enthält die Nichtmetalle: Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur. Diese sind Elemente von ausgesprochen säurebildendem oder negativem Charakter, die mit dem positiven Wasserstoff Verbindungen von der Formel RH_2 eingehen, in denen R meist zweiwerthig ist (gegen Sauerstoff treten sie verschiedenwerthig auf).

Familie VII. Gruppe A enthält nur das Mangan. Gruppe B die Halogene: Fluor, Chlor, Brom und Jod. Mangan bildet mit Sauerstoff ganze Reihen von Oxyden. Die niedersten sind Basen, die höchsten Säureanhydride. In $Mn_2 O_7$ sind alle sieben Valenzen durch Sauerstoff gesättigt.

Die Halogene sind negative Elemente, sie vereinigen sich mit Wasserstoff zu Halogenwasserstoffsäuren und treten hierbei sowie in ihren Metallverbindungen stets einwerthig auf.

Familie VIII umfasst die Eisengruppe: Eisen, Kobalt und Nickel und die Platinmetalle: Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin.

Wie man sieht, sind in diesem Systeme die längst als zusammengehörig oder als verwandt erkannten Elemente auch hier zusammenstehend. Mendelejeff hat auf Grund des natürlichen Systemes die Existenz damals noch unentdeckter Elemente (Gallium, Skandium, Germanium) und deren Eigenschaften vorausgesagt, was für den thatsächlichen Zusammenhang der Eigenschaften der Elemente mit der Grösse des Atomgewichtes spricht und ein Beweis dafür ist, dass das Atomgewicht eine Fundamentaleigenschaft der Atome bildet.

Spektralanalyse.

Es ist schon seit langer Zeit bekannt, dass gewisse Salze, wenn man sie in die Flamme eines Heizbrenners bringt, diese verschieden färben (Natrium — gelb, Strontium und Lithium — roth, Kalium — violett, Calcium — orangeroth u. s. w.) und man kann daher aus der Flammenfärbung einen Rückschluss auf das Vorhandensein gewisser Elemente ziehen, aber nur dann, wenn nicht mehrere die Flamme färbende Körper gleichzeitig vorhanden sind, da sonst eine Färbung die andere verdeckt, wie das z. B. bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kalium und Natrium der Fall ist. In diesem Falle kann man sich allerdings durch Vorschaltung eines Lichtfilters aus Kobaltglas, welches die gelben Strahlen des Natriums nicht durchlässt, helfen, in anderen Fällen aber reichen solche Mittel nicht mehr aus. Sicher aber wird man zum Ziele gelangen, wenn man das Licht in geeigneter Weise in seine farbigen Bestandtheile zerlegt, indem man es z. B. durch einen feinen Spalt auf ein Glasprisma fallen lässt. Der Lichtstrahl wird durch das Prisma gebrochen und von seinem Wege abgelenkt. Diese Ablenkung ist für jede Farbe eine andere, daher man bei Betrachtung von weissem Lichte (Kerzenlicht u. s. w.), welches aus verschiedenfarbigen Strahlen besteht, ein farbiges Band erhält, das man Spektrum nennt. Das Spektrum zeigt die Farben des Regenbogens und man kann darin die Hauptfarben Roth, Orange, Gelb, Gelbgrün, Grün, Cyanblau, Indigo und Violett unterscheiden. Die rothen Strahlen werden am wenigsten, die violetten am stärksten abgelenkt, weshalb man das rothe Ende des Spektrums auch als das weniger brechbare, das violette als das brechbarere Ende bezeichnet. Jedes reinweisse Licht giebt ein ununterbrochenes (kontinuierliches) Spektrum; anders verhält sich die Sache, wenn man das Licht einer der bereits erwähnten, gefärbten Flammen oder das Licht, welches man erhält, wenn zwischen Metallspitzen

ein kräftiger, durch eingeschaltete Leydener Flaschen verstärkter Induktionsfunke (Flaschenfunke) überspringt, durch das Prisma gehen lässt. In diesen Fällen erhält man ein Spektrum, welches nur aus einzelnen farbigen Streifen besteht (Linienspektrum). Diese farbigen Streifen, Spektrallinien, sind bei den verschiedenen Elementen verschieden und ist die Lage derjenigen Spektrallinien, welche einem Elemente zukommen, stets dieselbe, so dass jedes Element gewisse Linien giebt, welche eben nur bei diesem und bei keinem anderen Elemente auftreten. So giebt z. B. die Natriumflamme eine gelbe, die Kaliumflamme eine rothe und eine violette Linie.

Wenn man in den Strahlengang des weissen Lichtes eine Farbstofflösung einschaltet, so erhält man ein Spektrum, das durch verschiedene schwarze Streifen (Bänder) unterbrochen erscheint und dessen Betrachtung uns gestattet jene Lichtstrahlen zu erkennen, welche die Farbstofflösung durchlässt. Wir nennen ein solches Spektrum Absorptionspektrum.

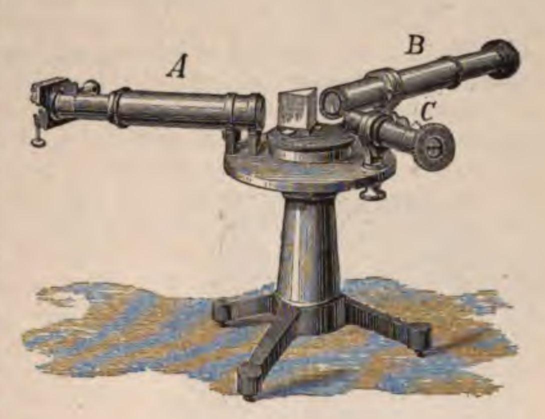


Fig. 5.

Die Methode, mit Hülfe dieser Erscheinungen das Vorhandensein eines Elementes festzustellen, die Spektralanalyse, wurde von Bunsen und Kirchhoff 1860 entdeckt und in die Wissenschaft eingeführt. Sie gestattet uns aus den Lichterscheinungen von glühenden Gasen und Dämpfen die Anwesenheit der verschiedenen Elemente mit grösster Präcision zu konstatieren und zwar nicht nur auf unserer Erde, sondern auch bei den verschiedenen Himmelskörpern, wodurch es uns möglich wurde einen Schluss auf deren Zusammensetzung zu ziehen, und führte zur Entdeckung einer Anzahl seltener Elemente. So entdeckten Bunsen und Kirchhoff 1860 die beiden seltenen dem Kalium sehr ähnlichen Elemente Caesium und Rubidium, Reich und Richter das seltene Indium, Lecoque de Boisbeaudran das Gallium u. s. w.

Die zur Beobachtung der Spektralerscheinungen dienenden Apparate nennt man Spektroskope. Dieselben bestehen gewöhnlich aus einem Glasprisma, welches auf einer mit schwerem Fusse versehenen Eisenplatte montiert ist (Fig. 5). Das Rohr *A* trägt an dem vom Prisma abgewendeten Ende einen verstellbaren Spalt, welcher bei besseren Instrumenten aus Platiniridium oder aus hochpolierten Stahl angefertigt ist.

Die durch diesen Spalt eintretenden Lichtstrahlen passieren das Prisma und man beobachtet das entstandene Spektrum durch das Fernrohr *B*, in dessen Gesichtsfeld gleichzeitig eine Skala (*C*) sichtbar ist, welche Einrichtung ein Ermitteln der relativen Lage der Linien ermöglicht.

Einfache, für viele photochemische Zwecke ausreichende und gut verwendbare Instrumente sind die sogenannten Taschenspektroskope à vision directe (s. Fig. 6), wie solche z. B. die Firma Schmied und Hänsch in Berlin liefert. Diese Apparate bestehen aus einem ca. 20 cm langem Rohre, welches vorn einen verstellbaren Spalt hat, hinter dem sich eine Anzahl von 3—5 Glasprismen befinden. Das Spektrum wird durch ein einstellbares Okular betrachtet und es gestattet der Apparat durch gleichzeitige Einstellung einer Glasskala auch orientierende Messungen vorzunehmen.

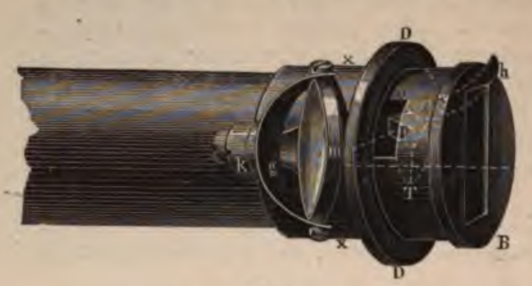


Fig. 6.

Spektroskope, welche gleichzeitig eine photographische Aufnahme des Spektrums gestatten, heissen Spektrographen. Ein für die Zwecke des Photochemikers sehr brauchbares derartiges Instrument ist der sogenannte Vogelsche Glasspektrograph, dessen kleineres Modell (à vision directe) in Fig. 7 u. Fig. 8 abgebildet ist.

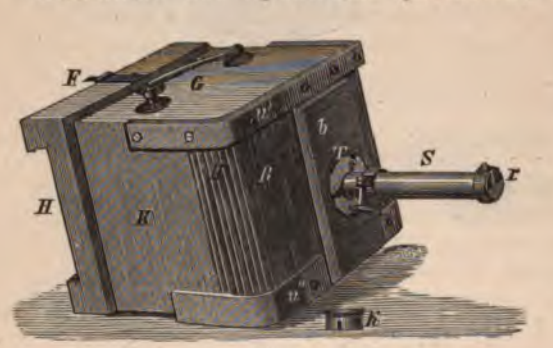


Fig. 7.

Dasselbe besteht aus einer verstellbaren Spaltvorrichtung r, dem Prismensystem und der Linse im Rohre S und der Kamera K. Der Apparat welcher im photochemischen Laboratorium der k. k. graphischen Lehr- u. Versuchsanstalt in Wien in Verwendung steht ist fix auf die Mattscheibe bei VR eingestellt und mit Stativ und einer Vorrichtung zum Einstellen auf die Sonne oder eine andere Lichtquelle (während der Exposition) versehen. Die Kassette ist so eingerichtet, dass mittels Riegelverschiebung fünf Aufnahmen nach einander auf einer Platte (13×18 cm) gemacht werden können.

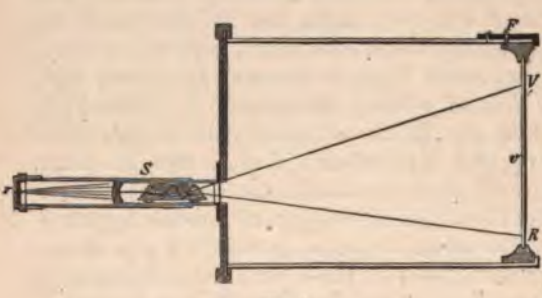


Fig. 8.

Bei den bisher betrachteten Apparaten geschah die Zerlegung des Lichtes in seine Bestandtheile mit Hülfe eines Prismas; dieselbe lässt

sich aber auch mit anderen Mitteln durchführen. Lässt man z. B. einen weissen Lichtstrahl auf eine mit sehr vielen parallel geritzten Linien versehene hochpolierte Platte aus Spiegelmetall fallen, so erhält man ein sehr brillantes Spektrum (Beugungsspektrum). Neuester Zeit verwendet man mit Vorliebe solche „Gitter", welche die Linien auf einen Hohlspiegel mit grossem Krümmungsradius parallel angeordnet enthalten. Diese „Konkavgitter", geben Spektren von grosser Klarheit, in denen die Lage der Linien den Wellenlängen direkt proportional ist. Sie werden deshalb bei Spektralarbeiten allgemein den Prismen, bei welchen dies nicht der Fall ist, vorgezogen.

Lässt man das Sonnenlicht auf den Spalt des Spektroskopes fallen, so wird man in demselben ein kontinuierliches Spektrum sehen, welches von einer grossen Zahl schwarzer Linien durchsetzt erscheint. Durch Vergleich der Lage dieser Linien mit den Linien irdischer Elemente konnte konstatiert werden, dass die Sonnenatmosphäre fast alle irdischen Elemente in Dampfform enthält. Die Linien des Sonnenspektrums wurden von Fraunhofer entdeckt und werden nach demselben Fraunhofersche Linien genannt. Das Auftreten deselben im Sonnenspektrum erklärt sich einfach durch den Umstand, dass der glühende Sonnenkern weisses Licht aussendet, welches die Dampfatmosphäre der Sonne passieren muss; dabei werden von den glühenden Gasen alle jene Lichtstrahlen zurückgehalten, welche sie selbst aussenden und das farbige Sonnenspektrum zeigt daher an den betreffenden Stellen dunkle Linien. Die stärksten Linien des Sonnenspektrums werden allgemein mit den Buchstaben des Alphabetes bezeichnet und dienen zur Orientierung bei verschiedenen Untersuchungen über Absorption von Lichtsrahlen u. dgl. Die untenstehende Tabelle giebt die denselben entsprechenden Wellenlängen in $\mu\mu$ (Milliontel Millimeter) an.

Farbe	Wellenlänge $\lambda =$	Entsprechendes Element	Schwingungszahl in Billionen	Farbe	Wellenlänge $\lambda =$	Entsprechendes Element	Schwingungszahl in Billionen
Infraroth	Grenze bei etwa 2700,00	—	111	Violett	h 410,184	H	731
	Y 899,04	—	334		H 396,861	Ca	760
	898,65	—	334	Ultra-Violett	K 393,386	Ca	763
	X_{VI} 880,61	—	341		L 382,056	Fe	785
	X_{III} 866,14	—	346		M 372,778	Fe	805
	X_{II} 854,18	—	351		372,713	Fe	
	X_{I} 849,70	—	353		N 358,132	Fe	838
	Z 822,64	—	365		O 344,107	Fe	872
Roth	A 759,397	—	395		344,069	Fe	
	B 686,738	O?	437		P 336,130	Ca	893
Grenze des Orange	C 656,296	H	457		Q 328,687	Fe	913
Gelb	D_1 589,608	Na	509		R 318,030	Fe	943
	D_2 589,013				S 310,077	Fe	868
Grün	E 527,043	Fe	569		310,038	Fe	
	526,965	Fe			310,004	Fe	
	b_1 518,373	Mg	579		T 302,115	Fe	993
Cyanblau	F 486,143	H	617		302,070	Fe	
Indigo	G 430,796	Fe	696		U 294,800	Fe	1018
					294,777	Fe	

Das menschliche Auge sieht nur einen Theil der hier verzeichneten Linien und zwar ist die Beobachtung mit dem Auge von ca. $\lambda = 820$ bis $\lambda = 370\ \mu\mu$ möglich. Auf der photographischen Platte reicht das Spektrum viel weiter gegen das brechbarste Ende. Bei Verwendung

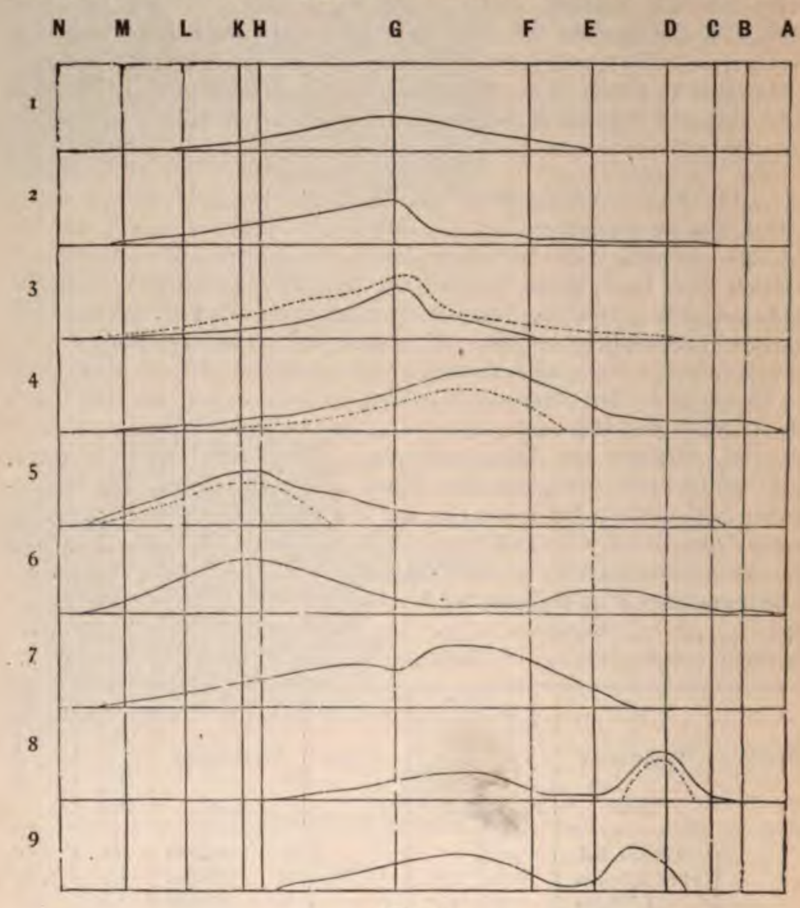


Fig. 9.

1. Papier mit Silbernitrat (kopiert). — 2. Jodsilber mit Silbernitratüberschuss auf Papier (kopiert). — 3. Jodsilber mit Silbernitrat-Bad, nasses Kollodionverfahren mit saurer Eisenvitriol-Entwicklung. — 4. Bromsilber mit überschüssigem Silbernitrat auf Papier (kopiert); die punktierte Linie entspricht der Schwärzung beim kürzeren Kopieren, ganz ähnlich ist die Wirkung auf Bromsilber mit Silbernitrat-Bad beim nassen Kollodionverfahren mit saurer Eisenvitriol-Entwicklung. — 5. Chlorsilber und Silbernitrat auf Papier (kopiert). — 6. Chlorsilber, welches im Lichte violett angelaufen war (Bildung von Photochlorid) und dann erst dem Spektrum ausgesetzt wurde; ähnlich ist die Wirkung, wenn Chlorsilbergelatine oder Kollodion vorbelichtet und dann mit Ferrocitrat entwickelt wurde. — 7. Jodbrom-Kollodion im nassen Kollodionverfahren mit saurer Eisenvitriol-Entwicklung. — 8. Eosinsilberhaltiges Bromsilber mit Silbernitrat im nassen Kollodionverfahren mit saurer Eisenvitriol-Entwicklung. — 9. Eosinhaltiges Bromsilber in der Gelatineemulsion mit alkalischem Pyro-Entwickler.

von Quarzprismen und Quarzlinsen an Stelle der gläsernen (Quarzspektrograph) kann es auf diesem Wege sogar bis $\lambda = 200$ beobachtet werden. Man nennt die Strahlen im brechbareren Theile des Spektrums, welche mit dem Auge nicht mehr betrachtet werden können, ultraviolette Strahlen.

Auch das weniger brechbare Ende enthält ein Gebiet, das sich der okularen Beobachtung entzieht, jedoch Strahlen umfasst, welche eine relativgrosse Wellenlänge besitzen, die sogenannten infrarothen Strahlen.

Die Strahlen des Spektrums zeigen eine sehr differierende Wirkung auf verschiedene lichtempfindliche Körper. Für die Silber-, Eisen-, Chrom- und Uransalze, welche in der Photographie Verwendung finden, sind die blauen, violetten und ultravioletten Strahlen am wirksamsten, während rothe und gelbe Strahlen ohne Wirkung bleiben; diese letzteren Strahlen sind aber jene, welche dem Auge am hellsten erscheinen. Bei Silbersalzen erstreckt sich die Wirkung des Sonnenspektrums vom Blau gegen das brechbarere Ende des Spektrums bis weit ins Ultraviolett und ist für die verschiedenen gebräuchlichen Silbersalze verschieden, wie aus Fig. 9 (S. 210) in welcher das Ansteigen der Kurven die steigende Lichtwirkung zum Ausdrucke bringt, zu ersehen ist.[1])

Für derartige Untersuchungen, für Untersuchungen über das Sensibilisierungsvermögen von Farbstoffen für verschiedene Silberverbindungen, Prüfung von Lichtfiltern (Gläsern, Farbstofflösungen u. dgl.) und viele andere in das Gebiet der Photochemie einschlägige Arbeiten ist der Spektralapparat dem Photochemiker heute unentbehrlich geworden.

Während bei Untersuchungen im sichtbaren Theile, wenn es sich um Prüfung von Farbenfiltern, Dunkelkammerscheiben und ähnliches handelt, das Taschenspektroskop (siehe S. 208) sehr gute Dienste leistet, muss in allen Fällen, wo die Wirkung des Sonnenspektrums auf die photographische Platte studiert werden soll, zum Spektrographen gegriffen werden. Für Untersuchungen über die Wirkung des Lichtes im brechbarsten Theile des Spektrums genügt auch der Glasspektrograph nicht mehr, sondern ist der Quarzspektrograph resp. ein geeigneter Gitterspektrograph in Anwendung zu bringen.

Eders Handb. d. Photogr. I. Thl., Bd. 1, S. 249.

Buchdruckerei des Waisenhauses in Halle a. S.

Allgemeines.

Die Anzahl der Verbindungen des Kohlenstoffes der sogenannten „organischen Verbindungen“ ist in Folge der grossen Verbindungsfähigkeit des Kohlenstoffes eine ausserordentlich grosse, denn das Kohlenstoffatom besitzt nicht nur die Eigenschaft sich mit sich selbst mit einem Theile seiner Verbindungseinheiten zu verbinden, in einem viel höheren Grade als die Atome anderer Elemente, sondern es kann sich auch eine gewisse Anzahl von Kohlenstoffatomen zu einer Gruppe vereinigen, welche sich bei vielen Reaktionen wie ein chemisches Ganzes verhält. Da sich alle freien Verbindungseinheiten einer solchen Gruppe durch Wasserstoff sättigen lassen, existieren ungemein viele Kohlenwasserstoffe. Diese sind die einfachsten organischen Verbindungen und man kann von ihnen alle anderen ableiten, wenn man den Wasserstoff durch andere einfache oder zusammengesetzte Radikale vertreten lässt.

Die in der Natur vorkommenden Kohlenstoffverbindungen enthalten Wasserstoff (Kohlenwasserstoffe) oder Wasserstoff und Sauerstoff wie z. B. die Alkohole, Zucker, Stärke u. s. w. oder Wasserstoff und Stickstoff wie z. B. Blausäure, Anilin, Coniin oder Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff wie z. B. Harnstoff, Indigo u. s. w. Viele Verbindungen enthalten ausser einzelnen von diesen Elementen Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Phosphor, welche, sowie die meisten sonstigen wichtigen Elemente, in Kohlenstoffverbindungen eingeführt werden können.

Der Kohlenstoff ist ein vierwerthiges Element. Werden die vier Werthigkeiten desselben mit Wasserstoff gesättigt, so erhält man die einfachste Kohlenstoffverbindung, das Methan (Sumpfgas) CH_4 (siehe S. 18). An die Stelle der vier Wasserstoffatome können 1, 2, 3 oder 4 Atome eines einwerthigen Elementes substituiert werden. Man erhält auf diese Weise eine grosse Zahl von Substitutionsprodukten. Statt der Substitution durch ein einwerthiges Element kann an Stelle von je 2 Wasserstoffatomen ein zweiwerthiges, von 3 Wasserstoffatomen ein dreiwerthiges u. s. f. Element eintreten.

Zwei Kohlenstoffatome können sich aber auch miteinander in der Weise verbinden, dass je eine Verbindungseinheit gesättigt wird und ein aus 2 Atomen bestehender Komplex resultiert der sechswerthig ist. Unter derselben Annahme wäre der Atomkomplex C_3 achtwerthig u. s. w.

Werden die freien Verbindungseinheiten dieser Atomkomplexe mit Wasserstoff gesättigt, so resultieren die Kohlenwasserstoffe C_2H_6,

C_3H_8, C_4H_{10}, . . . Diese Kohlenwasserstoffe bilden mit dem Sumpfgas CH_4 eine Reihe, in welcher sich ein jedes Glied von dem Folgenden durch eine Differenz von CH_2 unterscheidet. Den einzelnen Gliedern dieser Reihe kommt die allgemeine Formel $C_n H_{2n+2}$ zu. Wir nennen solche Reihen homologe Reihen. Denkt man sich zwei Kohlenstoffatome so mit einander vereinigt, dass je zwei Verbindungseinheiten sich gegenseitig binden, so erhält man eine vierwerthige Atomgruppe, welcher der Kohlenwasserstoff C_2H_4, das Aethylen entspricht. Dieses ist der Ausgangspunkt einer mit der obigen parallellaufenden homologen Reihe von Kohlenwasserstoffen, deren Gliedern die allgemeine Formel $C_n H_{2n}$ zukommt. Denken wir uns endlich zwei Kohlenstoffatome in der Weise mit einander verbunden, dass je drei Valenzen sich gegenseitig binden und sättigen wir die freigebliebenen zwei Verbindungseinheiten mit H ab, so erhalten wir Acetylen C_2H_2, das erste Glied einer weiteren homologen Reihe, deren Gliedern die allgemeine Formel $C_n H_{2n-2}$ zukommt.

Die Kohlenwasserstoffe der ersteren Reihe lassen sich auch in der Weise auffassen, dass man dieselben als ein Molekül Wasserstoff betrachtet, in welchem ein Atom durch eine einwerthige Gruppe ersetzt ist z. B.:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ Wasserstoff $\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}>$ Methan (Methylwasserstoff) $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}$ Aethan (Aethylwasserstoff)

$\begin{matrix}C_3H_7\\H\end{matrix}>$ Propan (Propylwasserstoff . . . . . .

Wird der eine Wasserstoff durch ein einwerthiges Element z. B. Cl ersetzt, so erhält man:

$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chlorwasserstoff $\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix}>$ Methylchlorid $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$ Aethylchlorid $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\Cl\end{matrix}\right\}$ Propylchlorid. . . .

Tritt die einwerthige Gruppe OH ein, so entstehen:

$\left.\begin{matrix}H\\OH.\end{matrix}\right\}$ Wasser $\left.\begin{matrix}CH_3\\OH.\end{matrix}\right\}$ Methylalkohol $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\OH\end{matrix}\right\}$ Aethylalkohol $\begin{matrix}C_3H_7\\OH\end{matrix}>$ Propylalkohol . . . . . .

Aehnliche Verbindungen wie die angeführten lassen sich von den anderen Reihen ableiten z. B.:

C_3H_6 Propylen, C_3H_5Cl Allylchlorid, $C_3H_5 \cdot OH$ Allylalkohol,

jedoch zeigen alle diese Verbindungen, bei denen ein Theil der C-Atome mit einander durch mehr als eine Verbindungseinheit verbunden ist, eine Neigung leicht Verbindungen zu bilden, in welchen nur eine einfache Bindung der Kohlenstoffatome stattfindet, z. B. vereinigt sich Acetylen leicht mit Wasserstoff und geht dabei in Aethylen über, Allylalkohol bildet Propylalkohol u. s. w.

Als Radikale (Reste) (siehe S. 18) pflegt man in der organischen Chemie diejenigen Atomgruppen zu bezeichnen, welche in einer grösseren Anzahl sich von einander ableitenden Verbindungen wiederkehren und in denselben gewissermassen die Rolle eines einfachen Elementes spielen z. B. Methyl CH_3, Acetyl C_2H_3O. Dabei kommt die Frage, ob diese Radikale für sich existieren können, gar nicht in Betracht.

Die Radikale können ein-, zwei-, drei-, vier- . . . . . werthig sein, je nach der Anzahl der einwerthigen Atome, welche sie zu ersetzen im Stande sind oder mit denen sie eine gesättigte Verbindung zu bilden vermögen z. B. ist Aethylen oder Aethen $C_2 H_4$ zweiwerthig, — Glyceryl $C_3 H_5$ dreiwerthig, desgl. Methenyl oder Methin CH.

Die einwerthigen Reste Methyl, Aethyl u. s. w. welche die Radikale der Alkohole $C_n H_{2n+1}$ OH darstellen, werden Alkyle, die zweiwerthigen Reste $C_n H_{2n}$ Alkylene genannt, welche Bezeichnungen sehr oft gebraucht werden.

Als Folge der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffes gilt der Satz, dass die Kohlenwasserstoffe nur eine gerade Anzahl von Wasserstoffatomen enthalten können, woraus weiter gefolgert werden kann, dass bei Ersetzung des Wasserstoffs derselben durch andere Elemente die Summe der Atome unpaarwerthiger Elemente (Cl, P, N) und der restierenden Wasserstoffatome eine gerade Zahl geben muss. (Gesetz der paaren Atomzahlen.)

Die organischen Verbindungen sind, da sie alle Kohlenstoff enthalten, brennbar und geben, wenn genügend Sauerstoff bei der Verbrennung zugeführt wird, Kohlendioxyd, der Wasserstoff verbrennt dabei zu Wasser. Dies geschieht immer, wenn man den betreffenden organischen Körper mit glühendem Kupferoxyd zusammenbringt. Auf dieses Verhalten gründet sich eine Methode, die Menge des Kohlenstoffes und des Wasserstoffes, welche sich in einer organischen Verbindung vorfinden, zu ermitteln. Man bezeichnet dieselbe, da sie zur Ermittlung der elementaren Zusammensetzung der organischen Verbindungen bestimmt ist, als organische Elementaranalyse.

Bei Durchführung einer Elementaranalyse wird eine gewogene Menge des betreffenden Körpers mit Kupferoxyd in einem Rohre aus Glas verbrannt und das entstandene Wasser und Kohlendioxyd in gewogenen Absorptionsröhren, welche Chlorcalcium respektive Kalilauge enthalten, absorbieren gelassen. Stickstoff wird ebenfalls durch Verbrennung bestimmt und das Volumen desselben gemessen. Sauerstoff ergiebt sich aus der Differenz.

Die durch Analyse ermittelten verschiedenen Bestandtheile einer organischen Verbindung werden, um vergleichen zu können, auf 100 Gewichtstheile Substanz berechnet, z. B. ergab Essigsäure auf 100 Gewthl. bezogen

Kohlenstoff	40,0
Wasserstoff	6,6
Sauerstoff	53,4

Wenn diese Zahlen durch die Atomgewichte dividiert werden, findet man das Verhältniss, in dem die Atome der betreffenden Elemente in der Essigsäure enthalten sind:

$$40{,}0 : 12 = 3{,}3;\quad 6{,}6 : 1 = 6{,}6;\quad 53{,}4 : 16 = 3{,}3.$$

Die Essigsäure enthält also zweimal so viele H-Atome als sie C- oder O-Atome enthält; ihre einfache Formel wäre COH_2. Um zu entscheiden, ob diese Formel oder ein Vielfaches derselben zu gelten hat, kann einer der im folgenden beschriebenen Wege eingeschlagen werden.

Die Essigsäure giebt nur eine Reihe von Salzen, ist also eine einbasische Säure. Wenn man das wasserfreie Silbersalz derselben einäschert, hinterbleiben 64,6 % Silber. Da das Molekül Essigsäure nur ein Atom Silber an Stelle eines Atomes Wasserstoff aufzunehmen vermag, müssen 107,66 Gewthl. Silber (nach der Proportion 64,6 : 100 = 107,66 : x) 166,66 Gewthl. Silberacetat entsprechen. Das Molekulargewicht der Essigsäure ist daher:

$$166{,}66 - 107{,}66 + 1 = 60$$

also doppelt so gross als jenes, welches der einfachsten Formel $C\,O\,H_2$ entspricht. Die Formel der Essigsäure ist also nicht $C\,O\,H_2$, sondern $C_2\,H_4\,O_2$.

Ein ähnlicher Weg kann zur Ermittelung des Molekulargewichtes von basischen organischen Verbindungen dienen.

Bei Verbindungen, welche weder Säuren noch Basen darstellen, führen diese Wege nicht zum Ziele. Ist die Verbindung flüchtig, so kann aus der Dampfdichte, (da, dem Arogadro'schen Gesetze zur Folge alle Gase unter gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen gleich viele Moleküle enthalten, also die Molekulargewichte proportional den spezifischen Gewichten sind) das Molekulargewicht derselben ermittelt werden.

Wenn wir unser obiges Beispiel, die Essigsäure, in der Weise untersuchen, ergiebt sich z. B. für dieselbe eine Dampfdichte von 30,07. Das Molekül der Essigsäure entspricht also 30,07 × 2 (Molekulargewicht des Wasserstoffes) = 60,14 (rund 60) welches mit der obigen Formel $C_2\,H_4\,O_2$ übereinstimmt.

Für nicht unzersetzt flüchtige organische Verbindungen werden neuerer Zeit auch andere physikalische Methoden (kryoskopische Methode — Messung des osmotischen Druckes, der Dampfdruckerniedrigung, der Abnahme der Löslichkeit) zur Ermittelung des Molekulargewichtes angewandt, auf welche näher einzugehen hier nicht der Ort ist.

Die Formeln, welche man mit Hülfe der oben beschriebenen Mittel erhält, bringen die Grösse des Moleküls zum Ausdrucke. Die einfachste Art solche Formeln zu schreiben ist diejenige durch Aneinanderreihen der Atomzeichen und deren Zahlen z. B.

Aethan $C_2\,H_6$, Essigsäure $C_2\,H_4\,O_2$, Aethylalkohol $C_2\,H_6\,O$,
Aethylamin $C_2\,H_7\,N$.

Solche Formeln, empirische Formeln (siehe S. 19) gestatten uns nicht ein Bild der Lagerung der Atome im Moleküle zu entwerfen und wäre eine Erklärung der so häufig auftretenden Isomerien mit Hülfe dieser Formeln unmöglich. Dies ermöglichen nur die rationellen Formeln.

Die Essigsäure lässt sich z. B. auch durch folgende Formel zum Ausdrucke bringen: $\left.\begin{matrix}C_2\,H_3\,O\\H\end{matrix}\right>O$. Diese Formel sagt uns, dass sich dieselbe vom Aethylakohol $\left.\begin{matrix}C_2\,H_5\\H\end{matrix}\right>O$ dadurch unterscheidet, dass 2 H durch einen O ersetzt sind, ferner dass die Essigsäure eine einbasische Säure ist.

Man kann die Essigsäure aber auch schreiben $CH_3\,CO\,OH$. Diese Formel sagt uns auch noch, dass zwei Atome C mit einander verbunden

sind, von denen das eine mit 3 H, das andere mit dem zweiwerthigen O und dieses mit dem Radikal OH (Hydroxyl) verbunden ist.

Kohlenstoffverbindungen, welche bei gleicher chemischer Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften besitzen, werden isomere Kohlenstoffverbindungen genannt. Man unterscheidet eine Isomerie im engeren Sinne und eine solche im weiteren Sinne.

Zur ersteren gehören Verbindungen, welche im Moleküle die gleiche Anzahl von Atomen enthalten und sich nur durch deren Lagerung zu einander unterscheiden.

Bei den Kohlenwasserstoffen der Reihe $C_n H_{2n+2}$ haben die drei ersten Glieder:

CH_4, $C_2H_6 = CH_3$, $C_3H_8 = CH_3$
| |
CH_3 CH_2
|
CH_3 keine Isomeren, während

das vierte Glied C_4H_{10} zwei Isomere:

CH_3 CH_3
| |
CH_2 und $CH—CH_3$
| |
CH_2 CH_3
|
CH_3

Das fünfte C_5H_{12} drei Isomere:

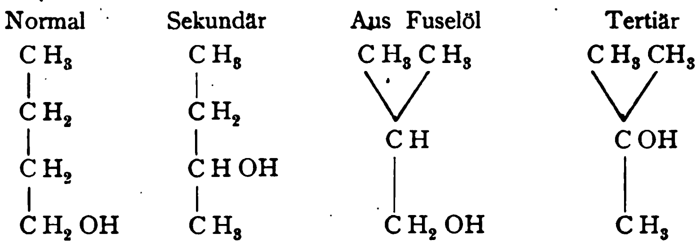
CH_3 CH_3 CH_3
| | |
CH_2 $CH—CH_3$ und $H_3C—C—CH_3$
| | |
CH_2 CH_2 CH_3
| |
CH_2 CH_3
|
CH_3

aufzuweisen hat, u. s. w.

Die von den Kohlenwasserstoffen abgeleiteten Verbindungen, welche durch Substitution des Wasserstoffes durch andere Elemente oder Radikale entstehen, ergeben je nach dem Orte, wo diese erfolgt, eine um so grössere Zahl von Isomerien, je höher die betreffende Verbindung in der Reihe steht, z. B.

Propan Propyljodid Isopropyljodid
CH_3 giebt $CH_2—J$ und CH_3
| | |
CH_2 CH_2 $CH—J$
| | |
CH_3 CH_3 CH_3

Butan giebt durch Ersetzung von H durch die OH-Gruppe bereits vier Alkohole:



Eine andere Art Isomerie ist die **stereochemische Isomerie**, welche durch die relative verschiedene Anordnung der einzelnen Atome im Raume innerhalb des Moleküls erklärt wird.

Im weiteren Sinne gehören hierher auch die **Polymerie** und **Metamerie**: **Polymer** nennt man Verbindungen, welche verschiedene Molekulargewichte, aber die gleiche prozentische Zusammensetzung besitzen. **Metamer** nennt man Körper, welche bei gleicher Zusammensetzung und gleichem Molekulargewicht sich dadurch charakterisieren, dass verschiedene Radikale durch ein mehrwerthiges Element zusammengehalten werden, so sind z. B. Propylamin $N \begin{cases} C_3H_7 \\ H \\ H \end{cases}$ und Aethylmethylamin $N \begin{cases} C_2H_5 \\ CH_3 \\ H \end{cases}$ metamere Verbindungen.

I. Methanderivate.

Kohlenwasserstoffe.

1. Paraffine, $C_n H_{2n+2}$.

Die Reihe der Paraffine beginnt mit dem Methan CH_4 einen gasförmigen Kohlenwasserstoff, die mittleren Glieder sind Flüssigkeiten; während die höheren Homologen, von C_{16} angefangen, feste Körper darstellen.

Sie sind in keiner Weise fähig, Wasserstoff oder Halogene zu binden und man bezeichnet sie daher als gesättigte oder Grenz-Kohlenwasserstoffe.

Die Paraffine kommen in der Natur häufig vor. Das Methan findet sich in gasförmigen Exhalationen öfters fast rein, als Begleiter des Petroleums, als Grubengas und als Sumpfgas u. s. w. Das Petroleum enthält die nächsthöheren Glieder aufgelöst neben höheren Gliedern. Im Ozokerit finden sich die festen Paraffine. Bei der Destillation von Braunkohle, Boghead- und Cannelkohle, bituminösem Schiefer u. dergl. entstehen Paraffine und sind in Folge dessen im Leuchtgase vorhanden, welches unter Umständen bis 40% Methan enthält.

Die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe können auf verschiedene Weise dargestellt werden z. B. aus den Halogenalkylen durch Austausch des Halogens gegen Wasserstoff: $C_2H_5J + H_2 = C_2H_6 + HJ$ — aus den einsäurigen Alkoholen durch Umwandlung derselben in Halogenalkyl und dann in den entsprechenden Kohlenwasserstoff oder indem man sie direkt mit Jodwasserstoff erhitzt — aus Säuren mit höherem C-Gehalt durch Abspaltung von CO_2:

$$\underset{\text{Natriumacetat}}{CH_3COONa} + NaOH = \underset{\text{Methan}}{CH_4} + Na_2CO_3.$$

Methan (Sumpfgas) CH_4, MG. = 16 (siehe S. 18) bildet sich direkt, wenn der elektrische Funke in einer Wasserstoffatmosphäre zwischen Kohlenelektroden überschlägt; farbloses Gas, welches leichter als die Luft ist und angezündet mit schwach leuchtender Flamme verbrennt.

Das Methan entsteht ferner bei der langsamen Verwesung organischer Substanzen unter Wasser (Sumpfgas). Es bildet einen Bestandtheil des Leuchtgases, das durch trockene Destillation der Steinkohlen hergestellt wird. Dasselbe besteht der Hauptmenge nach aus Wasserstoff, Methan, leuchtenden Kohlenwasserstoffen (Aethylen u. A.) und Kohlenoxyd.

Aethan C_2H_6, MG. = 30 findet sich im Rohpetroleum.

Propan C_3H_8, MG. = 44 desgleichen im Petroleum.

Butane C_4H_{10} existieren bereits zwei, das normale Butan und das Isobutan. Das normale Butan entsteht aus Aethyljodid und Natrium, besteht daher aus zwei aneinander gebundenen Aethylgruppen. (Diäthyl) und muss die Konstitution: $CH_3 — CH_2 — CH_2 — CH_3$ besitzen. Im Isobutan, welches dem Butan isomer ist, sind die Kohlenstoffatome nicht in einer Reihe, sondern verzweigt mit einander verbunden:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH - CH_3 = CH(CH_3)_3 \text{ (Trimethylmethan)} \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Bei Butan existieren nur zwei Isomere, während bei den höheren Gliedern deren mehrere existieren; man nennt jene, welche eine unverzweigte Kette von Kohlenstoffatomen aufweisen, normale Paraffine, jene mit einmaliger Verzweigung Isoparaffine, jene mit mehreren solchen Verzweigungen Mesoparaffine und jene, in welchen ein C-Atom vier andere gebunden enthält, Neoparaffine (Schorlemmer).

Hexan C_6H_{14}, Heptan C_7H_{16} und Oktan C_8H_{18} sind Hauptbestandtheile des Petroleumäthers und des Ligroins, das normale Hexan findet sich u. A. im ätherischen Oele von Pinus Sabiniana, es riecht stark nach Orangen. Hexan und Pentan bilden die Bestandtheile des aus dem Rohpetroleum gewonnenen Gasolins, welches wegen seiner fettlösenden Eigenschaften als Extraktionsmittel, ebenso wie Benzin verwendet wird.

Das Erdöl (Steinöl, Rohpetroleum), welches sich durch Zersetzung von thierischen und auch pflanzlichen Stoffen gebildet hat, ist im Wesentlichen ein Gemenge von flüssigen Kohlenstoffen. Es entquillt an manchen Orten der Erde oder wird durch Anbohren der betreffenden Gesteine zum Ausfliessen gebracht. Erdöl findet sich in Amerika (Pittsburg, Pensylvanien) Deutschland, Galizien, in der Krim, am Kaukasus u. a. a. O. Das rohe Erdöl, (Steinöl, Rohöl, Naphta) ist von brauner bis grüngelber Farbe und besitzt meist einen unangenehmen Geruch. Sein spezifisches Gewicht schwankt zwischen 0,80—0,98. Es wird durch Destillation, wobei man die verschieden hoch siedenden Antheile gesondert auffängt (fraktionierte Destillation) in folgende Rohprodukte getrennt:

1. Rohe Naphta (Canadol) (15—20%) mittl. spez, Gew. = 0,72 enthält die flüchtigen Bestandtheile.

2. Rohes Destillat zur Gewinnung des raffinierten Petroleums spez. Gew. = 0,8—0,81 (45—55%) zur Gewinnung des raffinierten Petroleums.

3. Schweres Destillat (10—15%) dickflüssig, dunkel, braunroth.

4. Petroleumrückstand (15—20%) siedet bei 300—400° und dient zur Leuchtgasbereitung.

Durch fraktionierte Destillation dieser Produkte werden Cymogen (wesentlich Butan), Siedepunkt 1° C., Rhigolen, Siedepunkt 18° C., Petroleumäther, Siedepunkt 50°—60° C., Petroleumbenzin, Siede-

punkt 80° C., Gasolin, Canadol, Siedepunkt 70—90° C., künstliches Terpentinöl (Putzöl), Siedepunkt 120—150° C., raffiniertes Petroleum, und verschiedene Schmieröle gewonnen.

Das Gasolin, der Petroleumäther, das Benzin, das Ligroin und gewisse Antheile von etwas höherem Siedepunkt werden als fettlösende Mittel, ferner zur Herstellung von Gas, endlich als Brennstoff in den gewöhnlich als „Petroleumglühlicht" bezeichneten mit Auerschem Glühkörper versehenen Lampen verwendet. Diese Lampen sind derart eingerichtet, dass das betreffende leicht siedende Gasöl durch Erhitzen zur Verdampfung gebracht und der Dampf mit Luft vermengt in einem Bunsenbrenner verbrannt wird, wobei die Flamme einen darüber angebrachten Auerschen Gasglühlichtkörper (siehe S. 123) zum Leuchten bringt. Diese Lampen geben eine sehr grosse Helligkeit. Sie eignen sich daher für die Beleuchtung von Vergrösserungsapparaten und Projektionsvorrichtungen an Orten, wo man kein Gas zur Verfügung hat. Nur ist Vorsicht beim Gebrauche dieser Lampen stets zu empfehlen, indem Gasolin u. dgl. sehr feuergefährliche, leichtflüchtige Körper sind.

Das bei 120 — 150° C. siedende Putzöl, künstliches Terpentinöl, wird, da es gegenüber Harzen, Fetten und Oelen ein ähnliches Verhalten wie Terpentinöl zeigt, zum Verdünnen von Leinölfirniss, sowie zur Reinigung von Clichées und Lettern von fetter Farbe anstatt des Terpentinöles verwendet und auch als „Terpentin-Ersatz" bezeichnet.

Das raffinierte Petroleum (Leuchtöl, Kerosen, Photogen, Kaiseröl wird aus dem bei 200—300° C. siedenden Antheilen des rohen Erdöles durch Behandeln mit Natronlauge, sowie mit Schwefelsäure und abermaliges Destillieren gewonnen. Es ist eine farblose bis gelbliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche und blauer Fluorescenz. Sein spez. Gew. beträgt 0,78—0,82. Gutes Petroleum soll unter 21° C. keine brennbaren Gase entwickeln. Es dient als Brennöl, als Feuerungsstoff für Motoren (Petroleummotoren), zur Reinigung von Maschinentheilen u. s. w.

Die Schmieröle werden aus den hochsiedenden Antheilen der fraktionierten Destillation des rohen Erdöles durch Entsäuerung, abermalige Destillation und Reinigung gewonnen. Desgleichen wird aus manchen Erdölen Paraffin gewonnen.

Vaseline wird aus dem hellen pensylvanischen Rohpetroleum dargestellt; es besitzt butterartige Konsistenz und soll neutral reagieren.

Man verwendet Vaseline zum Schutze von Metallbestandtheilen bei Cameras und anderen Apparaten gegen Rost, zum Durchsichtigmachen von dünnem Papier, welches an die Fenster photographischer Ateliers geklebt wird, um das Licht diffus zu machen, zum Transparentmachen von Papiernegativen u. dergl.

Paraffin bildet sich bei der trockenen Destillation des Torfes der Braunkohle, bituminöser Schiefer u. dgl. Aus den Paraffinölen gewinnt man durch Ausfrieren Paraffin. Es ist ein Gemisch vieler Kohlenwasserstoffe, unter denen sich solche von der Zusammensetzung: $C_{22}H_{46}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{26}H_{54}$, $C_{28}H_{58}$ befinden.

Das gereinigte Paraffin bildet eine alabasterartig durchscheinende weisse oder gelbe Masse, welche sich in Benzol, Aether, Schwefekohlenstoff, flüchtigen und fetten Oelen leicht löst. Das „harte Paraffin" des Handeis schmilzt bei 52—58° C., während das „weiche Paraffin" einen Schmelzpunkt von 30—52° C. besitzt.

Das Paraffin wird zur Herstellung von Kerzen, als Isolierungsmittel für hochgespannte Ströme, zur Herstellung von Paraffinpapier, zum Dichtmachen von Schalen aus Holz für photographische Zwecke u. s. w. verwendet.

Ein natürlich vorkommendes Paraffin von grüngelber bis braunschwarzer Farbe ist der Ozokerit; aus demselben wird durch geeignete Behandlung mit Schwefelsäure und Entfärben mit Kohle das Ceresin gewonnen, welches als Ersatz des Bienenwachses Verwendung findet.

Asphalt (Erdpech, Judenpech, Bergpech) findet sich in jüngeren Gebirgsarten. Auf Trinidad, an den Ufern des todten Meeres

(syrischer Asphalt), in Südamerika an den Ufern des Orinoco, auf Cuba, Java, in Indien u. a. a. O.; er ist ein Umwandlungsprodukt des Petroleums und bildet harzartige braune Massen von muscheligem Bruche mit eigenthümlichem, pechartigem Glanz.

Der Asphalt hat die Dichte 1,1—1,2, schmilzt bei etwas über 100° C. und verbrennt mit Rauchentwicklung, wobei wenig Asche zurückbleibt. Der Asphalt löst sich nicht in Wasser, zum Theil in Alkohol und Aether, vollkommen in Chloroform und Benzol, auch fette Oele, trocknende Oele, Terpentinöl, Harzöl u. dergl. lösen den Asphalt leicht und fast vollständig auf.

Der natürliche Asphalt ist lichtempfindlich wie bereits Nicéphore Niepce konstatierte; insbesondere kommt diese Eigenschaft dem syrischen Asphalt zu. Der syrische Asphalt besteht nach den Untersuchungen R. Kaysers[1]) aus drei sauerstofffreien schwefelhältigen Harzen. Kayser fand, dass diese Harze, welche sich durch ihren Schwefelgehalt und ihre Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln unterscheiden, eine verschiedene Lichtempfindlichkeit besitzen und dass diese letztere bei steigendem Schwefelgehalte grösser wird.

Das erste Harz, wir wollen es der Kürze halber α-Harz nennen, entspricht bezüglich seiner Zusammensetzung der Formel $C_{32}H_{46}S$ (Schwefelgehalt 6,97 %); es ist in Alkohol löslich und nicht lichtempfindlich. Die beiden anderen Harze (β und γ) sind in Alkohol unlöslich, dagegen in Aether (β-Harz, $C_{64}H_{92}S_3$) beziehungsweise Chloroform oder Benzol (γ-Harz $C_{32}H_{42}S_2$) löslich und besitzen bei steigendem Schwefelgehalte (10,04 % beim β-Harz und 13,06 % beim γ-Harz) eine steigende Lichtempfindlichkeit, so dass das γ-Harz das schwefelreichste und zugleich lichtempfindlichste der drei Harze ist.

Nach Kayser beruht das Unlöslichwerden das Asphalts im Lichte auf einer Polymerisation (Photopolymerisation); derselbe konnte bei der Belichtung keine Gewichtszunahme konstatieren. — Andererseits scheint nach den Untersuchungen Chevreuls, welcher fand, dass Asphalt im Vakuum keine Veränderung durch Belichtung erleidet und Niepce's, welcher Asphaltschichten in einer Wasserstoff- und Stickstoffatmosphäre belichtete, die Mitwirkung des Sauerstoffes nicht ausgeschlossen. Belichteter Asphalt wird beim Schmelzen wieder löslich in Terpentinöl.

Kayser's Untersuchungen hatten zur Folge, dass man für die photographische Praxis den Asphalt in seine Bestandtheile trennte und nur den lichtempfindlichsten derselben verwendete.

Hier kommen hauptsächlich vier Methoden in Betracht:

1. Auflösen des Asphaltes in Chloroform und Fällen mit der drei- bis fünffachen Menge Aether.

2. Auswaschen des gepulverten rohen Asphalts mit Aether und Verwendung des getrockneten Rückstandes zur Herstellung des lichtempfindlichen Firnisses (Methode nach R. Kayser).

---

[1]) Untersuchungen über natürliche Asphalte, Nürnberg 1879, F. Korn.

3. Auflösen des gepulverten rohen Asphalts in der möglichst geringen Menge deutschen Terpentinöls und Fällen mit dem mehrfachen Volumen Aether (Methode von **Husnik**).

4. Verfahren von E. **Valenta** mittels Sulfurierung.

Nach diesem letzteren Verfahren wird syrischer Asphalt in höher siedenden Flüssigkeiten (Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe u. A., welche die Eigenschaft Schwefel aufzulösen besitzen) gelöst und unter Zusatz der nöthigen Menge Schwefelblumen durch Erhitzen am Rückflusskühler behandelt. Zur Herstellung des Präparates werden 100 g roher syrischer Asphalt mit der gleichen Menge Pseudocumol vom Siedepunkt = 170° C., in welchem 12 g Schwefelblumen früher gelöst worden sind, am Rückflusskühler gekocht. Die tiefbraun gefärbte Lösung entwickelt reichlich Schwefelwasserstoff. Wenn nach ungefähr 3—4 Stunden die Bildung des letztgenannten Körpers nachgelassen hat, wird das Pseudocumol abdestilliert und der pechige schwarze Rückstand, in Benzol gelöst (4:100), zum Präparieren der Platten benutzt. Der auf diese Weise dargestellte sulfurierte Asphalt löst sich fast gar nicht in Aether, ziemlich leicht in Benzol, Toluol, Xylol, Cumol und Terpentinölen und ist, wie Versuche zeigten, sehr lichtempfindlich.

Der Vorgang beim Sulfurieren dürfte folgender sein: das α-Harz nimmt Schwefel auf und verwandelt sich in das β-Harz:

$$2\,C_{32}H_{46}S + 2\,S = C_{64}H_{92}S_3 \;(\beta\text{-Harz});$$

dieses geht unter Schwefelwasserstoffentwicklung in das γ-Harz über:

$$C_{64}H_{92}S_3 + 5\,S = 2\,C_{32}H_{42}S_2 + 4\,H_2S.$$

Der Asphalt giebt in entsprechenden Mengen von Benzol gelöst eine Flüssigkeit, welche auf Metallplatten aufgegossen nach dem Trocknen eine dünne Asphaltschichte hinterlässt, die unter einem geeigneten Negative belichtet nach dem Behandeln mit Terpentinöl ein Bild giebt, da der Asphalt durch die Belichtung seine Löslichkeit in Terpentinöl verloren hat. Man benutzt den Asphalt deshalb zur Herstellung von Druckplatten auf Zink oder Kupfer.

Zur **Ausführung dieses Verfahrens** werden 4 Thl. gereinigter oder sulfurierter Asphalt in 100 ccm Benzol gelöst, die Lösung filtriert und eventuell so weit verdünnt, dass die Schicht, welche beim Aufgiessen auf der Zinkplatte entsteht, goldgelb gefärbt erscheint. Zusatz von 3 % Lavendelöl oder etwas peruvianischem Balsam macht die spröde Schicht geschmeidiger.

Die **Belichtung** erfolgt unter einem Negative (Strichzeichnung oder Rasteraufnahme) durch $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde in der Sonne.

Zur **Entwicklung der Asphaltbilder** verwendet man säurefreies rektifiziertes Terpentinöl, am besten französisches oder österreichisches Terpentinöl. Als Beschleuniger der Entwicklung bei starker Ueberexposition oder bei Verwendung von schwer löslichem Asphalt kann zu den vorhin genannten Oelen ein Zusatz von sogen. ungarischen oder russischen Terpentinöl gemacht werden, welche Oele, für sich allein verwendet, das Asphaltbild angreifen würden. Als Verzögerer der Entwicklung dient ein Zusatz von Ligroin, Petroleumbenzin oder Olivenöl zum Terpentinöl.

Das Entwickeln geschieht am besten durch blosses Schwenken in der Tasse ohne Zuhülfenahme eines Baumwollebauschens oder dergleichen. Nachdem das Bild klar entwickelt ist, spült man mit einem Wasserstrahl gut ab, lässt abtropfen und trocknen.

Um den unangenehmen Einfluss adhärierender Wassertropfen zu vermeiden, kann man vor dem Abspülen mit Wasser die Platte mit Petroleumbenzin abspülen.

Vortheilhaft ist es, vor dem Gummieren die Platte zu belichten, weil dadurch das Bild besser haftet. Die erste Aetze geschieht mit 1—3 %iger Salpetersäure durch 1—5 Minuten. Darauf wird abgespült, gummiert und getrocknet, die Zeichnung mit fetter Farbe angerieben oder mit der Leimwalze eingeschwärzt, mit Harzpulver eingestaubt, angeschmolzen und mit verdünnter Salpetersäure weiter geätzt u. s. f., bis die nöthige Tiefe erreicht ist.

Auch in der Lithographie findet der Asphalt Anwendung, indem der Stein mit ätherischer Asphaltlösung übergossen und nach dem Trocknen unter einem Negative belichtet wird. Das Bild wird mit Aether entwickelt, das positive Asphaltbild nimmt Schwärze an und liefert auf Papier einen Druck. Der Asphalt dient ferner zur Erzeugung des Staubkornes auf Heliogravurplatten (siehe S. 165) und zur Fabrikation von Lacken (Asphaltlack). Zu diesem letzteren Zwecke kann auch künstlicher Asphalt (aus Steinkohlentheer) verwendet werden, welcher sich für photographische Zwecke nicht eignet; als Lösungsmittel dient Terpentinöl.

Als Decklack für Kupferplatten bei den Kupferätzverfahren dient eine Lösung von syrischem Asphalt in Terpentinöl und Benzol; als Decklack beim Eiweisskopierprozess (kaltes Emailverfahren) ein Lack aus Benzol, Chloroform, Asphalt und Methylviolett (letzterer als Farbstoff wirkend).

Zum Imprägnieren von Holzkasten u. dgl. dient eine Mischung von Asphalt (2 Thle.), Wachs (2 Thl.), Kolophonium (1 Thl.), welche in der genügenden Menge Terpentinöl gelöst wird.

Als Aetzgrund für Kupfer, Zink u. a. Metalle verwendet man eine Mischung von:

Wachs	50 g
Asphalt	40 „
Kolophonium	20 „
Burgunder-Harz . . .	30 „
Mastix	15 „

Die Mischung selbst erfolgt durch Schmelzen der genannten Ingredienzien in einem Gefässe, indem man dieselben eins nach dem anderen zusetzt und jedesmal völlig schmelzen lässt, damit keinerlei Bröckchen oder griesartige Theilchen ungelöst bleiben, oder indem man jeden Theil für sich schmilzt und dann die Mischung vornimmt. Die ganze Masse wird nach vollkommen erzielter Mischung in kaltes Wasser gegossen. In noch warmem Zustande werden dann aus dem Klumpen Stangen gebildet, welche den fertigen Aetzgrund geben und gegen zu rasches Erhärten in Staniol verwahrt werden.

2. Olefine. $C_n H_{2n}$.

Die Glieder dieser Reihe von Kohlenwasserstoffen werden auch Alkylene genannt und sind in ihren physikalischen Eigenschaften den Methanhomologen sehr ähnlich. In chemischer Beziehung unterscheiden sich die Olefine von den Paraffinen durch Additionsreaktionen, indem diese Kohlenwasserstoffe, wie bereits gesagt, ungesättigte Verbindungen darstellen, ferner durch ihre Fähigkeit zu polymerisieren und durch ihre leichte Oxydierbarkeit.

Sie entstehen bei der trockenen Destillation organischer Substanzen wie Holz, Braun- oder Steinkohle, Paraffin und sind daher auch im Leuchtgase enthalten. Die Bindung zweier Kohlenstoffatome in diesen Verbindungen ist eine doppelte:

C_2H_4 Aethylen: $\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}$; C_3H_5 Propylen: $CH_2 = CH - CH_3$;

C_4H_8 Butylen: α) $CH_2 = CH - CH_2 - CH_3$, β) $CH_3 - CH = CH - CH_3$ und Isobutylen $(CH_3)_2 = C = CH_2$

Wie man sieht, sind hier bereits 3 Isomere möglich und auch bekannt. Von Amylenen existieren eine grössere Anzahl von Isomeren.

Eine Verbindung des Aethylens, das Aethylendiamin, giebt mit Goldsalzlösungen Flüssigkeiten, welche als Tonbäder verwendet werden können (Lütke, Hamburg, D. R. P.).

3. Acetylene. $C_n H_{2n-2}$

Die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe stehen den Olefinen näher als den Paraffinen. Sie sind additionsfähig, polymerisieren leicht und zeigen ein eigenthümliches Verhalten gegen ammoniakalische Kupferoxydul- oder alkoholische Silbernitratlösung, indem sie mit diesen Stoffen rothbraune resp. gelbliche Niederschläge (C_2Cu_2, C_2Ag_2, C_3H_3Ag.....) bilden, welche explosiv sind. Man nimmt auf Grund des Verhaltens dieser Kohlenwasserstoffe gegen Reagentien eine 3 fache Bindung zweier benachbarter Kohlenstoffatome an, z. B.:

$HC \equiv CH$ Acetylen
$HC \equiv C - CH_3$ Allylen
C_4H_6 Crotonylen u. s. w.

Von Wichtigkeit für das Beleuchtungswesen dürfte vielleicht das erste Glied dieser Reihe das Acetylen werden, indem man neuerer Zeit eine Darstellungsweise gefunden hat, welche die Erzeugung dieses Körpers mit Hülfe einfacher Apparate ermöglicht.

Das Acetylen wird aus Calciumcarbid gewonnen, indem man diesen Körper mit Wasser zusammenbringt:

$$C_2Ca + 2\,H_2O = CH \equiv CH + Ca(OH)_2$$ (siehe S. 18).

Die Herstellung des Acetylens erfolgt in Blechgasentwicklungsapparaten, bei denen die Einrichtung getroffen ist, dass das Wasser nur in dem Maasse zum Carbid gelangt, als Gas dem Apparate entnommen wird, um eine momentane starke Gasentwicklung und deren Folgen zu vermeiden.

Das Acetylen ist ein farbloses Gas, welches bei 1 °C. und 45 Atmosphären Druck flüssig wird, es löst sich im gleichen Volumen Wasser und in $^1/_6$ Volumen Alkohol, ist giftig und von unangenehmem Geruche. Entzündet verbrennt es, wenn es aus einem Rohre frei ausströmt, mit leuchtender stark russender Flamme, lässt man es jedoch unter Druck aus einem Gasbrenner mit sehr feinem Schnitte ausströmen, so brennt es mit ausserordentlich heller nicht russender Flamme, deren Leuchtkraft jene des Leuchtgases vielfach übertrifft.

Um eine gut leuchtende Flamme mit gewöhnlichen Brennern und bei normalem Gasdruck zu erhalten, verdünnt L. M. Bullier[1]) das Acetylen mit einem nicht brennbaren inerten Gase. da reines Acetylen sonst mit russender Flamme verbrennen würde.

Mit Sauerstoff oder Luft gemengt giebt es eine sehr heisse Flamme (bei gleichen Volumen Sauerstoff und Acetylen nach Le Chartelier 4000°C.), welche sich vorzüglich

[1]) D. R.-P. (1895) Nr. 85759.

zur Erzeugung von Gasglühlicht eignet, dem eine sehr grosse Helligkeit zukommt. Man hat vielfach versucht, Acetylengas zu photographischen Zwecken zu verwenden, jedenfalls eignet es sich besser als Leuchtgas für Vergrösserungsapparate, Projektionslaternen u. dergl. und ist auch, wenn man die nöthigen Vorsichtsmassregeln beobachtet, leicht herzustellen. J. Violle brachte Acetylengaslicht als Normallicht für photographische Zwecke in Vorschlag (Ztschr. f. phys. Chem. Bd. 20, S. 613).

Das komprimierte Gas zerfällt durch den elektrischen Funken, sowie durch Knallquecksilberzündung in seine Elemente und wirkt in dem Falle wie ein Sprengstoff. Es soll zwar gegen Schlag nicht empfindlich sein, doch ist, da schon wiederholt beim Experimentieren mit dem in Stahlcylinder gepressten Gase Unglücksfälle vorgekommen sind, die Verwendung eines guten Gasentwicklungsapparates jener des komprimierten Gases zu Beleuchtungszwecken vorzuziehen. Gemenge von Acetylen und Luft sind explosionsfähig, am heftigsten explodiert ein Gemenge von 1 Thl. Acetylen mit 9 Thln. Luft. N. Grehand[1]).

Eine scharfe Reaktion auf die Gegenwart von Acetylen ist das Entstehen der dunkelrothen Kupferverbindung $C_2 Cu_2$ in einer ammoniakalischen Kupferoxydullösung, welche es gestattet, noch $^1/_{100}$ mgr des Gases nachzuweisen.

Halogensubstitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe.

Chlor und Brom wirken auf die Grenzkohlenwasserstoffe meist direkt substituierend; auf die gasförmigen Kohlenwasserstoffe ist die Einwirkung schon in der Kälte eine sehr energische, bei den kohlenstoffreicheren ist ein Erwärmen nöthig. Die Einwirkung wird durch Sonnenlicht wesentlich befördert.

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe verbinden sich leicht mit Halogen und Halogenwasserstoff, Aethylen giebt z. B. mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff, Aethylchlorid, -bromid, resp. -jodid. Propylen giebt mit Jodwasserstoff Isopropyljodid. Das Jod tritt eben dort zuerst ein, wo die wenigsten H-Atome an ein C-Atom gebunden sind, von $C_3 H_7 X$ an entstehen daher auf diese Art nur „sekundäre" und „tertiäre" Verbindungen.

Aus den Alkoholen $C_n H_{2n+1} OH$ können Halogensubstitutionsprodukte leicht durch Austausch von OH gegen Halogen unter dem Einflusse von Halogenwasserstoffsäuren erhalten werden z. B.: $C_2 H_5 OH + H Br = C_2 H_5 Br + H_2 O$. Die Konstitution der Halogensubstitutionsprodukte ist in diesem Falle daher immer jener des verwendeten Alkohols entsprechend.

Durch Einwirkung von Chlorverbindungen des Phosphors ($P Cl_3$, $P Cl_5$) auf Alkohole erhält man ebenfalls leicht die entsprechenden Substitutionsprodukte:

$$P Cl_3 + 3 C_2 H_5 OH = 3 C_2 H_5 Cl + P(OH)_3$$
$$\text{oder } P Cl_5 + C_2 H_5 OH = C_2 H_5 Cl + P O Cl_3 + H Cl$$

Gewöhnlich wird zur Herstellung von Brom- und Jodverbindungen auf den betreffenden Alkohol Brom resp. Jod bei Gegenwart von Phosphor einwirken gelassen:

$$3 C H_3 OH + P + 3 J = 3 C H_3 J + P(OH)_3.$$

Von den Monohalogensubstitutionsprodukten sollen erwähnt werden:

[1]) Comptes Rend. Bd. 122, S. 832—833.

Methylchlorid (Chlormethyl) CH_3Cl, MG. = 50,4, wird dargestellt, indem man Chlorwasserstoff in eine zum Kochen erhitzte Lösung von 1 Thl. Zinkchlorid in 2 Thle. Methylalkohol einleitet (Grover); aus der Schlempe der Zuckerfabriken durch Destillation und Erhitzen des entstandenen salzsauren Trimethylamins $N(CH_3)_3 \cdot HCl$ auf 360° (Vincent). Es ist farbloses ätherisch riechendes Gas, Siedepunkt − 22°, in Wasser wenig, leichter in Alkohol löslich, brennt mit grüner Flamme, wird zur Herstellung von Theerfarbstoffen verwendet.

Methylbromid (Brommethyl) CH_3Br, MG. = 94,8. Entsteht bei Einwirkung von Brom und Phosphor auf Methylalkohol (siehe oben) schwere farblose Flüssigkeit, Siedepunkt + 4,5° C., in Alkohol leicht löslich, wird zur Herstellung von Theerfarbstoffen verwendet.

Methyljodid (Jodmethyl) CH_3J, MG. = 141,5, wird analog dem Bromid hergestellt. Farblose, stechend ätherisch riechende Flüssigkeit, Siedepunkt 44°.

Die Dichlorsubstitutionsprodukte haben zur Herstellung von in der Photographie verwendeten Präparaten keine Verwendung gefunden, dagegen ist von den Trisubstitutionsprodukten das

Chloroform (Trichlormethan) $CHCl_3$, MG. = 119,2 zu erwähnen. Dasselbe wird aus Alkohol oder Aceton durch Erwärmen mit Chlorkalk erhalten.

Ein neueres Verfahren zur Darstellung von Chloroform, welches gute Ausbeuten giebt, ist folgendes:[1]) 150 kg Tetrachlorkohlenstoff werden mit 200 kg Wasser, 200 kg Schwefelsäure und 80 kg Zink in einem geschlossenen mit Rückflusskühler versehenen Apparate, wie solche in der Anilinfabrikation gebräuchlich sind, behandelt, es entweicht HCl und $CHCl_3$ sowie unveränderter CCl_4 laufen zurück. Der Prozess ist beendet, wenn kein HCl mehr entweicht. $CHCl_3$ und CCl_4 werden von der $ZnSO_4$ Lösung abgehebert und durch fraktionierte Destillation getrennt. Man gewinnt 100 kg $CHCl_3$, 30 kg Gemisch von CCl_4 und $CHCl_3$ und als Nebenprodukt Salzsäure.

Chloroform ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlich ätherischem Geruche und süsslichem, brennendem Geschmacke. Siedepunkt 61,2° spez. Gew. = 1,527.

In Wasser ist es wenig löslich, mit Alkohol und Aether leicht mischbar, der Dampf wirkt betäubend (Verwendung als Anästethicum), Jod wird von Chloroform mit Purpurfarbe gelöst, es ist ferner ein sehr gutes Lösungsmittel für Harze, fette Oele, Kautschuk u. A.

Ein Alkoholgehalt des Chloroforms lässt sich mit Hülfe des spez. Gewichtes und dadurch nachweisen, dass man in eine mit Wasser halbgefüllte Proberöhre einen Tropfen des zu prüfenden Chloroform fallen lässt. Im Falle einer Verfälschung mit Alkohol trübt sich dasselbe.

Man verwendet das Chloroform zur Herstellung von Kautschuklösungen, zum Auflösen von Asphalt (bei Herstellung von lichtempfindlichen Präparaten) bei Herstellung von Cerat (wachshältiges Glanzmittel für Albuminbilder).

---

[1]) Pharm. Ztg. Bd. 41, S. 22.

Tetrachlorkohlenstoff CCl_4, MG. = 153,6, wird aus Schwefelkohlenstoff und Chlor dargestellt. Farblose bei 77° C. siedende Flüssigkeit; dient zur Darstellung von Chloroform (siehe oben).

Einwerthige Alkohole.

1. Gesättigte Alkohole, $C_n H_{2n+1} OH$.

Die niedrigsten Glieder dieser Reihe sind leicht bewegliche, die mittleren ölige Flüssigkeiten, während die kohlenstoffreichen Glieder feste fettartige Konsistenz besitzen.

Die Anfangsglieder sind mit Wasser mischbar, die höheren sind darin unlöslich. Die Alkohole von $C_3 H_8 O$ angefangen sind in verschiedenen isomeren Modifikationen bekannt, es giebt z. B. zwei Propyl, vier Butyl, acht Amylalkohole u. s. w.

Sie sind aber nicht alle durch Oxydationsmittel in Aldehyde und Säuren überführbar und man bezeichnet jene Alkohole, denen diese Eigenschaft zukommt, als primäre Alkohole.

Diejenigen, welche bei der Oxydation Ketone geben heissen sekundäre Alkohole, während eine dritte Klasse, die tertiären Alkohole, sich weder zu Aldehyden noch zu Ketonen oder Säuren vom gleichem C-Gehalte oxydieren lassen, sondern bei der Oxydation Säuren von niederem C-Gehalt geben.

Die einwerthigen Alkohole enthalten ein Hydroxyl und es ist daher ihre allgemeine Konstitutionsformel $C_n H_{2n+1} \cdot OH$.

Die Hydroxylgruppe ist bei den primären Alkoholen in einer Methylgruppe an Stelle des Wasserstoffes eingetreten; sie enthalten die Gruppe $CH_2 \cdot OH$ welche leicht durch Sauerstoffaufnahme unter Wasserabspaltung in $CO \cdot OH$ (Carboxyl) übergeht, wobei Säuren entstehen.

Bei den sekundären Alkoholen ist ein Wasserstoffatom in einer Methylengruppe $=CH_2$ durch OH ersetzt. Dieselben enthalten die Gruppe $CH \cdot OH$, welche durch weitere Einführung von O in die Gruppe $=C=O$ übergehen kann, die den Ketonen eigenthümlich ist, bei derselben ist aber ohne Sprengung von Kohlenstoffbindungen eine weitere Einführung von OH, durch welche Säuren mit der Gruppe CO OH entstehen würden, unmöglich.

Die tertiären Alkohole enthalten die Atomgruppe $\equiv C \cdot OH$, welche das Maximum von O enthält, das ein C-Atom, welches mit drei anderen verbunden ist, binden kann. — Daher können diese Alkohole nur unter Abspaltung von Kohlenwasserstoff Säuren u. s. w. geben.

Die verschiedenen Alkohole finden sich in der Natur an verschiedene organische Säuren gebunden als Ester (in ätherischen Oelen, Wachsarten).

Die flüssigen Alkohole besitzen eine sehr grosse Durchlässigkeit für ultraviolette Lichtstrahlen, analoges gilt für Aldehyde und Ketone (Soret und Riliet)[1].

---

[1]) Chem. Centralbl. 1890, II. Bd., S. 1.

Methylalkohol (Methanol, Holzgeist) CH_3OH, MG. = 32 entsteht bei der trockenen Destillation des Holzes, sowie der Schlempe. Der wässerige Antheil der Destillationsprodukte (Holzessig) wird neutralisiert und destilliert. Der so erhaltene „rohe Holzgeist" wird in England zum Denaturieren von Spiritus verwendet („methylated Spirit"). Behufs Reinigung wird der Methylalkohol in den Oxalsäureäther übergeführt und dieser mit Wasser destilliert, wodurch er in Oxalsäure und Methylalkohol gespalten wird.

Farblose Flüssigkeit von alkoholischem Geruche, spez. Gew. = 0,8141 bei 0° C., siedet bei 66° C., brennt mit nichtleuchtender Flamme und ist ein gutes Lösungsmittel für gewisse Farbstoffe (z. B. Eosine), Oele, Harze, Pyroxylin u. A.

Das Lösungsvermögen des Methylalkohols für Kollodionwolle ist ein ziemlich grosses. Mit Methylalkohol ohne Aether hergestelltes Kollodion wurde von Schlumberger empfohlen. Es giebt aber keine so homogenen transparenten Schichten wie gewöhnliches Kollodion; Gemische von Methylalkohol und Aether als Lösungsmittel für Kollodionwolle geben Kollodien, welche matte Schichten liefern. Geringere Mengen von Methylalkohol im Aethylalkohl, schadet bei der Herstellung von Kollodion nicht, wenn der Methylalkohol rein war. Derselbe darf keine brenzlichen Stoffe enthalten, welche Silbernitrat reduzieren.

Aethylalkohol (Alkohol, Weingeist, Aethanol) $C_2H_6O = CH_3CH_2 \cdot OH$, MG. = 46, wird bei der geistigen Gährung von zuckerhältigen Flüssigkeiten erhalten. Dabei zerfällt der Zucker in Alkohol und Kohlendioxyd, neben diesen Produkten entstehen noch kleine Mengen von Glycerin und Bernsteinsäure und sogenannte Fuselöle (siehe S. 233).

Alle diese Stoffe sind deshalb in den verschiedenen durch Gährung erhaltenen nicht destillierten Getränken wie Wein, Bier u. s. w. enthalten.

Zur Darstellung des Alkohols werden aus stärkehältigen Materialien bereitete zuckerhaltige Flüssigkeiten (Maischen) der Gährung und darnach der Destillation unterworfen.

Der Alkohol ist schwer gänzlich vom Wasser zu befreien. Zu diesem Behufe wird höchst rektifizierter Spiritus, welcher einen Alkoholgehalt von 95—96 % besitzt, wiederholt mit entwässertem Kupfervitriol behandelt und schliesslich über gebranntem Kalk destilliert (Absoluter Alkohol).

Absoluten Alkohol erhält man auch durch Destillation von 98 %igen Alkohol über Calciumcarbid, Behandeln des Destillates mit entwässertem Kupfervitriol um Spuren von Acetylengas zu entfernen, und abermalige Destillation. P. Yvon[1]).

Der absolute Alkohol des Handels enthält gewöhnlich 1/2—2 % Wasser und es wird sehr häufig Alkohol unter 98 % für „absolut" ausgegeben..

Reiner Alkohol ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit, von brennendem Geschmacke und angenehm geistigem Geruche. Es besitzt ein spez. Gew. von 0,79 bei 15° C., siedet bei 78,3° C. und erstarrt bei — 130,5° C. Er brennt mit nicht leuchtender Flamme und ist äusserst hygroskopisch. Alkohol ist ein vorzügliches Lösungsmittel für viele organische Stoffe; er mischt sich mit Aether und diese Mischung wird zum Auflösen von Kollodionwolle verwendet. Beim Vermischen von Alkohol und

[1]) Compt. rend. de l'Acad. des Sciences, Bd. 125, S. 1181—1182.

Wasser tritt Erwärmung und Kontraktion ein und ist die Dichte der Mischung eine um so grössere, je wässeriger das Gemisch ist. Zur Bestimmung des Alkoholgehaltes von wasserhältigem Alkohol (Weingeist, Spiritus) werden eigens für diesen Zweck konstruierte Aräometer (Alkoholometer) benutzt. Folgende Tabelle giebt die Dichte und den Gehalt des wässerigen Alkoholes in Volumprozenten bei 15,55° C. nach Tralles.

Vol. Proz. Alkohol	Dichte	Vol. Proz. Alkohol	Dichte	Vol. Proz. Alkohol	Dichte	Vol. Proz. Alkohol	Dichte
1	9976	26	9689	51	9315	76	8739
2	9961	27	9679	52	9295	77	8712
3	9947	28	9668	53	9275	78	8685
4	9933	29	9657	54	9254	79	8658
5	9919	30	9646	55	9234	80	8631
6	9906	31	9634	56	9213	81	8603
7	9893	32	9622	57	9192	82	8575
8	9881	33	9609	58	9170	83	8547
9	9869	34	9596	59	9148	84	8518
10	9857	35	9583	60	9126	85	8488
11	9845	36	9570	61	9104	86	8458
12	9834	37	9559	62	9082	87	8428
13	9823	38	9541	63	9059	88	8398
14	9812	39	9526	64	9036	89	8365
15	9802	40	9510	65	9013	90	8332
16	9791	41	9494	66	8989	91	8299
17	9781	42	9478	67	8965	92	8265
18	9771	43	9461	68	8941	93	8230
19	9761	44	9444	69	8917	94	8194
20	9751	45	9427	70	8892	95	8157
21	9741	46	9409	71	8867	96	8118
22	9731	47	9391	72	8842	97	8077
23	9720	48	9373	73	8817	98	8034
24	9710	49	9354	74	8791	99	7988
25	9700	50	9335	75	8765	100	7939

Aus den gefundenen Volumprozenten lassen sich die Gewichtsprozente berechnen, indem man die Dichte des absoluten Alkohols (nach Gay-Lussac 0,7949, nach Tralles 0,7939) durch die Dichte des vorliegenden Spiritus dividiert und den Quotienten mit dem Volumprozentgehalt dieses Spiritus multipliziert.

In Deutschland benutzt man meisten das Aräometer von Tralles, welches direkt Volumprozente angiebt. Es bedeutet ein Weingeist von 80 % Tralles einen solchen, der bei der Normaltemperatur 15,55° C. 80 Raumtheile absoluten Alkohol enthält.

In England war der Proofspirit ursprünglich ein Weingeist, der, auf Pulver abgebrannt, dieses eben noch entzündete. Jetzt ist derselbe gesetzlich so festgestellt, dass er bei der Normaltemperatur von 51° F. $^{12}/_{13}$ mal so viel wiegen soll als der gleiche Raumtheil Wasser. Derselbe enthält 49,3 Gewichtsprozente oder 57,09 Volumprozente Tralles. Schwächerer Weingeist heisst underproof, stärkerer overproof. Es bedeutet 25° overproof, dass 100 Raumtheile dieses Spiritus mit Wasser verdünnt 125 Raumtheile Proofspirit liefern, während 25° underproof einen Weingeist bezeichnen, der in 100 Raumtheile 75 Theile Proofspirit enthält.

Absoluter Alkohol darf mit entwässertem Kupfervitriol geschüttelt diesen nicht blau färben. Es darf ferner mit einer kleinen Menge Anthrachinon und Natriumamalgam geschüttelt, keine rothe Farbe an-

nehmen und soll sich mit Benzol und Schwefelkohlenstoff ohne Trübung mischen lassen.

Alkohol, welcher nicht zu Genusszwecken verwendet werden soll, wird in jenen Staaten, welche eine hohe Alkoholsteuer haben, mit gewissen Zusätzen (in England „roher Holzgeist“, in Oesterreich „Pyridin“), welche ihn zum Genusse ungeeignet machen, versehen, und solcher Alkohol als „denaturierter Spiritus“ weit billiger als der reine Alkohol in den Handel gebracht, da die auf demselben lastende Steuer eine viel geringere ist.

In der Photographie findet der Alkohol sehr häufig Anwendung als Lösungsmittel; er dient zur Herstellung von verschiedenen Lacken (Negativlacke u. dgl.), von Kollodion, als Lösungsmittel der Salze für die Jodierung, bei Herstellung von Kollodionemulsion, zum Waschen und Trocknen von Bromsilbergelatineemulsion, als Zusatz zum Eisenentwickler im nassen Kollodionverfahren. Er dient auch als Lösungsmittel für verschiedene als Sensibilisatoren benutzte Farbstoffe.

Alkohol, welcher zur Emulsionsbereitung, zum Trocknen von Gelatineemulsion, zum Auflösen von Farbstoffen, welche als Sensibilisatoren für Bromsilbergelatineplatten verwendet werden, sowie zur Herstellung von Jodierungen dienen soll, darf keine Stoffe enthalten, welche Silbernitrat reduzieren. Solcher Alkohol soll mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung versetzt, bei gewöhnlicher Temperatur keine Trübung geben und sich auf Zusatz von 10 % farblosen Anilins und 5 % Salzsäure (Furfurolprobe von Jorissen) nicht roth färben.

Zum Trocknen von Gelatineplatten, sowie zum Ablackieren von Negativen, endlich zu gewissen Lacken kann auch gewöhnlicher 96 %iger denaturierter Spiritus verwendet werden. Durch Reiben mittels eines mit starkem Spiritus (96 %igen) befeuchteten Waschlederlappens lassen sich dunkle Stellen in Bromsilbergelatinenegativen aufhellen.

Kocht man eine 10 %ige Lösung von Kaliumplatinchlorür in Alkohol, so bildet sich Aethylenplatinchlorür, welches ein sehr gutes Tonungsmittel für Silberbilder darstellt (Mercier a. a. O.).

Von den beiden Propylalkoholen C_3H_8O kann der normale Propylalkohol als Aethylcarbinol: $CH_3-CH_2-CH_2-OH$ aufgefasst werden, während dem zweiten die Formel des Dimethylcarbinols: $\frac{CH_3}{CH_3}>CH \cdot OH$ zukommt.

Von den Amylalkoholen ist der normale eine farblose Flüssigkeit Gewöhnlich bezeichnet man Isobutylcarbinol $\frac{CH_3}{CH_3}>CH-CH_2-CH_2-OH$, welches den Hauptbestandtheil des Fuselöls bildet, als Amylalkohol. Amylalkohol wird im Lichte zu Valeriansäure oxydiert, wobei Wasserstoffsuperoxyd als Nebenprodukt gebildet wird:

$$2\,C_5H_{11}OH + 6\,O = 2\,C_4H_9COOH + 2\,H_2O_2$$

Die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd findet auch statt, wenn jede Spur Wasser ausgeschlossen ist. Im Dunkeln erfolgt selbst bei Erwärmung auf 100° C. keine Oxydation. Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isopropyl- und Isobutylalkohol geben kein Wasserstoffsuperoxyd im Lichte.

Octylalkohol giebt eine deutliche aber schwache Bildung von Wasserstoffsuperoxyd (Arthur Richardson und C. Fortey).[1])

2. Ungesättigte Alkohole, $C_n H_{2n-1} \cdot OH$.

Diese können als Olefine $C_n H_{2n}$, in denen ein Wasserstoffatom durch OH ersetzt ist, aufgefasst werden. Sie besitzen daher eine doppelte Kohlenstoffbindung. Der hierhergehörige Allylalkohol $C_3 H_5 OH$ ist im rohen Holzgeiste enthalten und besitzt eine grosse Neigung Chlor, Brom, Jod zu addieren. Sein Aldehyd, das Acrolein ist ein Gas von sehr unangenehmen Eigenschaften.

3. Ungesättigte Alkohole, $C_n H_{2n-3} OH$.

Diese Alkohole sind Derivate des Acetylens resp. seiner Homologen und besitzen die Eigenthümlichkeit mit ammoniakalischer Kupferoxydul- oder Silberlösung explosive Niederschläge zu bilden, welche durch Säuren wieder rückwärts zersetzt werden.

Derivate der Alkohole.

Zu denselben rechnet man die Aether der Alkohole, die geschwefelten Alkohole und Aether, die Säurederivate der Alkohole, die Stickstoff- und sonstigen Metalloidverbindungen und endlich die Metallverbindungen der Alkoholradikale.

Die Aether der einwerthigen Alkohole sind neutrale Verbindungen, welche durch Austritt von Wasser aus zwei Molekülen des betreffenden Alkohols entstanden gedacht werden können.

Man kann die Aether als Anhydride der einwerthigen Alkohole betrachten, analog den Anhydriden entsprechender anorganischer Basen z. B.

$$\begin{matrix} KO & H \\ K & OH \end{matrix} = K_2O + H_2O; \quad \begin{matrix} C_2H_5 & OH \\ C_2H_5O & H \end{matrix} = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} > O.$$

je nachdem die in den Aethern enthaltenen Alkoholradikale gleich oder verschieden sind, spricht man von einfachen oder zusammengesetzten Aethern z. B. Aethyläther $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O$, Aethylmetyläther $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C\ H_3 \end{matrix} > O$. Dargestellt werden die Aether durch Erhitzen der Alkohole mit Schwefelsäure; dabei entsteht eine Aetherschwefelsäure, welche mit weiterem Alkohol Aether und freie Schwefelsäure giebt z. B.:

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 = C_2H_5 \cdot H \cdot SO_4 + H_2O$$
$$C_2H_5OH + C_2H_5HSO_4 = (C_2H_5)_2O + H_2SO_4$$

Methyläther $(CH_3)_2O$, Mg. = 46 spielt photographisch keine Rolle. Er wird aus Methylalkohol mittels Schwefelsäure hergestellt und ist ein farbloses Gas, welches ätherartig riecht und dessen Lösung in England

[1]) Journ. of. Chem. Soc. Lond. Bd. 69. S. 1349—1352.

häufig als Alkoholikum verwendet wird. Lösungen von Methyläther in Methylalkohol wurden zur Herstellung von Kollodion an Stelle von Aether-Alkohol empfohlen, ohne dass solche Kollodien vor den gewöhnlichen wesentliche Vortheile zu bieten vermöchten.

Der wichtigste Aether ist der Aethyläther, Schwefeläther, kurzweg auch Aether genannt $(C_2H_5)_2O$, Mg. = 74. Derselbe wird durch Erhitzen von Alkohol mit Schwefelsäure (2 Thl. Alkohol vom spez. Gew. 0,83 mit 3 Thl. konzentrierter Schwefelsäure) in einer Destillationsvorrichtung und langsames Nachfliessenlassen von Alkohol, so dass der Siedepunkt der Mischung konstant 130—140° C. beträgt, gewonnen. Es findet dabei der bereits beschriebene Kreisprozess statt. (S. S. 234). Das Destillat aus Wasser, Alkohol und Aether bestehend, wird mittels Scheidetrichter getrennt, der Aether mittels Chorcalcium oder Kalk entwässert und rectifiziert. Leicht bewegliche farblose Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,722 (bei 15° C.), siedet bei 34,9° C. und erzeugt beim Verdunsten Kälte. Aether ist leicht entzündlich und, da der spezifisch schwerere Aetherdampf rasch zu Boden sinkt und weiterfliesst, sehr feuergefährlich. Der Aetherdampf explodiert mit Luft vermengt leicht und wirkt eingeathmet betäubend.

Aether löst sich in 12 Thl. Wasser, welche Löslichkeit durch die Gegenwart von Alkohol erhöht wird, mit welchem Aether in jedem Verhältnisse vermischbar ist.

Im Lichte wird der Aether bei Gegenwart von Sauerstoff oxydiert.

A. Richardson und E. C. Fortey[1]) wiesen nach, dass auch bei völliger Abwesenheit von Feuchtigkeit durch die Einwirkung des Lichtes Wasserstoffsuperoxyd bei der langsamen Oxydation des Aethers entsteht; dies ist zwar auch beim Erwärmen im Dunklen der Fall, doch sind die Mengen in diesem Falle gegen jene im ersteren verschwindend klein. Die Zersetzung des Aethers geht im allgemeinen nach der Gleichung:

$$2\,(C_2H_5)_2O + 5\,O_2 = 4\,C_2H_4O_2 + 2\,H_2O_2$$

vor sich.

Der Aether ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele organische Substanzen, er löst fette Oele, Harze, ätherische Oele etc. leicht auf und wird deshalb zur Herstellung verschiedener photographischer Lacke und bei der Kollodionfabrikation verwendet.

Die Qualität des Aethers zur Bereitung von Kollodion ist wichtig; derselbe darf beim Aufbewahren im Dunklen sich nicht verändern, „nicht ozonisiert werden"; er darf kein Jod aus Jodkalium ausscheiden und kein Aldehyd enthalten.

Man prüft den Aether in folgender Weise auf seine Brauchbarkeit: In einer Schüttelflasche werden 50 ccm Alkohol mit einigen kleinen Krystallen Jodkalium geschüttelt, bis die Lösung erfolgt ist, dann werden 50 ccm Aether zugesetzt und die Flasche nach dem Umschütteln stehen gelassen. Der Aether darf sich nach einigen Tagen nicht färben.

Der käufliche Aether enthält häufig Wasser, Alkohol, reduzierende Substanzen, Schwefel u. A.

---

[1]) S. l. C.

Ein Gehalt an Wasser kann durch Versetzen einer Probe mit Schwefelkohlenstoff (Trübung bei Gegenwart von Wasser) erkannt werden. Zum Nachweise von Alkohol benutzt man eine graduierte mit Stopfen versehene Glasröhre, bringt in dieselbe 10 Thl. Aether und 10 Thl. Wasser und schüttelt; beträgt der Raum, welchen der Aether nach dem Absetzen einnimmt, jetzt weniger als 9 Theile, so war derselbe alkoholhaltig. Reiner Aether darf beim Schütteln mit etwas metallischem Quecksilber diesem keine matte graue oder grauschwarze Färbung ertheilen; geschieht dies, so ist der fragliche Aether als schwefelhaltig anzusehen.

Für die Zwecke der Emulsionsbereitung darf der zu verwendende Aether auch mit amoniakalischer Silberlösung keine Bräunung geben, sondern es muss die Flüssigkeit längere Zeit klar bleiben.

Die Alkohole sowohl, als auch die Aether können durch Ersetzung des O-Atomes durch Schwefel in schwefelhaltige Substanzen umgewandelt werden, welche man als Thioalkohole (Thiole) $C_n H_{2n+1} SH$ resp. Thioäther (Alkylsulfide) $(C_n H_{2n+1})_2 S$, bezeichnet. Die ersteren werden auch Mercaptane genannt und finden neuerer Zeit in der Theerfarbenindustrie Verwendung.

Die Säurederivate der Alkohole werden später besprochen werden. (S. S. 252).

Ersetzt man im Ammoniak die drei Wasserstoffatome ganz oder theilweise durch Alkyle, so erhält man die Alkylamine oder Ammoniumbasen.

Je nachdem eins oder zwei oder endlich alle drei Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Alkyl ersetzt worden sind, nennt man die betreffenden Amine: Aminbasen $(C_n H_{2n+1}) NH_2$, oder Imidbasen $(C_n H_{2n+1})_2 NH$ oder Nitrilbasen $(C_n H_{2n+1})_3 N$. Es sind dies zum Theil leicht zerfliessliche gasförmige, zum Theil flüssige und feste Verbindungen von dem Kalihydrat sehr ähnlichen Eigenschaften; einige derselben finden sich in der Natur, wie z. B. das Methylamin und das Trimethylamin. Dieser letztere Körper, dem die Formel $(CH_3)_3 N$ zukommt, bildet ein farbloses, übel fischartig riechendes Gas, welches sich in Wasser leicht löst. Es wurde, da es im Pyrogallolentwickler gleich einem Alkali wirkt, zur Herstellung eines Pyrogallolrapidentwicklers empfohlen. (Wird aber wohl kaum gebraucht werden! Verf.)

Bei der Salzbildung verhalten sich die Amine genau wie Ammoniak. Die entstehenden Salze sind krystallinische leicht in Wasser lösliche Verbindungen. Zu erwähnen sind: das gut krystallisierte salzsaure Methylaminplatinchlorid $2 NH_2 [CH_3] HCl \cdot PtCl_4$ und das Chlorgolddoppelsalz $NH_2 (C_2 H_5) HCl \cdot AuCl_3$, welche zu Tonungszwecken verwendet werden können.

Wie vom Ammoniak die Amine, so leiten sich von Phosphorwasserstoff die Phosphine und von Arsenwasserstoff die Arsine ab. Diese Substanzen zeichnen sich zum Theil durch sehr üblen Geruch aus wie z. B. das Kakodyl $As_2 (CH_3)_4$ und finden in der Photographie keine Anwendung.

Man kann die Alkoholradikale mit allen wichtigeren Metallen verbinden. Die Zusammensetzungen dieser Verbindungen, der „Organo-

metalle entspricht fast derjenigen der Metallchloride. Es sind farblose leicht bewegliche und bei relativ niederen Temperaturen siedende Substanzen, von denen manche mit Wasser sich heftig umsetzen und an der Luft explosionsartig verbrennen, wie z. B die Magnesium-, Zink- und Aluminiumalkyle, während andere luft- und wasserbeständig sind, wie die Quecksilber-, Blei- und Zinnalkyle.

Aldehyde und Ketone, $C_n H_{2n} O$.

Unter dem Einflusse von oxydierenden Stoffen gehen die primären Alkohole zunächst unter Verlust von 2 Atomen Wasserstoff in Aldehyde über z. B.

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH} + O = \underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3 \cdot CH O} + H_2 O$$

Die Aldehyde vereinigen sich leicht wieder mit 2 Atomen Wasserstoff und werden so in den ursprünglichen Alkohol zurückverwandelt, noch leichter aber verbinden sich dieselben mit Sauerstoff und geben die dem betreffenden Alkohol entsprechende Säure.

Die Aldehyde lassen sich durch ihr Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung (Reduktion des Silbers in Form eines metallisch glänzenden, an den Wänden der Eprouvette haftenden Belages), ferner gegen Alkalibisulfite erkennen. Sie vereinigen sich mit den Letzteren zu krystallisierten Verbindungen, welche sehr leicht unter Rückbildung von Aldehyden zerlegbar sind. Dadurch dass die Aldehyde eine durch ein wenig schwefelige Säure entfärbte Fuchsinlösung sofort roth färben, lassen sich dieselben ebenfalls erkennen und nachweisen.

Wegen der leichten Vereinigung mit Bisulfiten können die Aldehyde, wie Lumière und Seyewetz[1]) nachgewiesen haben, mit Vortheil an Stelle der Alkalien bei Gegenwart von Sulfit zur Herstellung von Entwicklern für Bromsilberbilder verwendet werden. Dies ist dadurch erklärlich, dass die Aldehyde mit Natriumsulfit Bisulfitverbindungen unter Freiwerden von Alkali geben, welches im Entwickler zur Wirkung gelangt:

$$2\, CH_3\, C\, OH + 2\, Na_2\, SO_3 + C_6\, H_4(OH)_2 = 2\, Na\, H\, SO_3 \cdot CH_3\, C\, OH + C_6\, H_4\, (O\, Na)_2$$

Sie werden daher nur mit solchen Entwicklersubstanzen Resultate geben, welche mit Aetzalkalien Rapidentwickler liefern wie z. B. Hydrochinon (siehe die Gleichung) Paramidophenol u. A.

Formaldehyd (Methanal, Methylaldehyd) H·COH, MG.=30 ist ein farbloses Gas, welches sich in Wasser leicht löst und eigenthümlich riecht, es reizt die Schleimhäute stark und besitzt hervorragend desinfizierende Eigenschaften. Es wird durch Ueberleiten von mit Luft gemischten Methylalkoholdampf über glühenden platinierten Asbest erhalten. (Formaldehydlampen zu Desinfektionszwecken). Bei der Darstellung im Grossen wird mittels Luft zerstäubter Methylalkohol über rothglühende Retortenkohle streichen gelassen.

Da die Darstellung von Formaldehyd durch unvollständige Verbrennung von Methylalkohol, abgesehen von der geringen Ausbeute

[1]) Siehe Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1897, S. 30 und f. 1898, S. 418.

(5—10%), auch den Nachtheil hat, dass dabei 3—5% Kohlenoxyd entstehen, so empfiehlt A. Brochet Formaldehyd (speziell zu Desinfektionszwecken) dadurch herzustellen, dass man heisse Gase (N oder CO_2) durch Trioxymethylen streichen lässt.

Die farblose wässerige Lösung des Gases, welche ca. 40% Formaldehyd enthält wird unter dem Namen Formalin (Tannalin) in den Handel gebracht. Sie riecht ebenso unangenehm wie das Gas selbst und besitzt dessen Eigenschaften, unter denen die gerbende Wirkung auf Gelatine in der photographischen Praxis neuester Zeit vielfach Verwendung findet.

Die Gelatine wird nämlich unter dem Einflusse des Formaldehydes so stark gehärtet (gegerbt), dass dieselbe selbst der Einwirkung des heissen Wassers zu widerstehen vermag.

Formaldehyd zum Zwecke der Gerbung der Gelatineschichte während der Entwicklung dem alkalischen Entwickler zuzusetzen, ist wegen der Reaktionen zwischen Sulfit und Formaldehyd (siehe oben), wobei Aetzalkali frei wird nur bei solchen Entwicklern zu empfehlen, welche Aetzalkalizusatz leicht vertragen wie z. B. Paramidophenol, weil sonst leicht Färbungen der Gelatinschichte eintreten können.[1])

Die mit Formaldehyd gehärtete Gelatine findet Verwendung bei Chorsilberemulsionskopierpapieren. Solche Papiere, deren Schichte mit Hülfe von Formalin gehärtet wurde, sollen die Vortheile des Celloidinpapieres mit jenen des Aristopapieres vereinen.[2]) Das Formalin wird ferner wegen seiner gerbenden Wirkung mit Vortheil zum Abziehen von Bromsilbergelatinenegativen von Glas in Form eines Hautnegatives verwendet.

Nach Valenta[3]) wird das abzuziehende Negativ zu diesem Zwecke in folgende Lösung gebracht:

Formaldehyd (40%)	10 g
Wasser	100—200 g,

10 Minuten darin belassen, und dann getrocknet.

Man legt die Trockenplatte dann auf einem Nivellirgestell vollkommen horizontal und übergiesst dieselbe mit schwach lauwarmer Gelatinelösung von folgender Zusammensetzung ungefähr 2 mm hoch:

Gelatine	75 g
Wasser	500 „
Glycerin	10 „

welches Gemisch vorher durch Flanell filtrirt wurde.

Die Platten werden nach dem Erstarren stehend getrocknet.

Das mit Gelatine übergossene, bereits trockene Negativ wird in eine Mischung von Glycerin (50), Alkohol (50) und Wasser (1000) gelegt und nach einiger Zeit (10 bis 15 Minuten genügen gewöhnlich) die Haut vom Glase abgezogen, was sehr leicht geht.

Um ein Verkrümmen der Haut beim Trocknen zu vermeiden, wird eine sorgfältig gereinigte Spiegelglasplatte von der Grösse des Negativs mit 5%igem Lederkollodion übergossen, in horizontaler Lage trocknen gelassen, die trockne Kollodionschicht 1 bis 2 mm vom Rande am Umfange der Platte entfernt, das Hautnegativ mit der Gelatineseite feucht aufgelegt und aufgequetscht. Nach dem Trocknen schneidet man die Ränder rund herum ein und zieht die Haut vom Glase ab, was sehr leicht gelingt und ein ebenes Hautnegativ, welches keine Verkrümmungen zeigt, liefert.

Wird eine Lösung von Formaldehyd zu einer glycerinhaltigen ammoniakalischen Silbernitratlösung tropfenweise zugefügt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche auf Glas aufgetragen beim Erwärmen des letzteren

---

[1]) Eder's Jahrb. f. Photogr. für 1897. S. 30.

[2]) Derartige Papiere werden von der Fabrik Chem. Produkte vorm. Schering, in Berlin unter dem Namen „Universal-, Ideal- und Gelatoid-Papier“ in den Handel gebracht.

[3]) Photogr. Corresp. 1896 u. Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1897, S. 56.

einen Silberbeschlag bildet, der polierbar ist. Man kann diese Reaktion mit Vortheil zur Herstellung guter Silberspiegel verwenden.[1])

Formaldehyd kann an Stelle des Alkalis bei Herstellung gewisser Entwickler verwendet werden.

Nach Lumière und Seyewetz[2]) eignet sich zur Entwicklung von Bromsilbertrockenplatten ein Entwickler bestehend aus Wasser 100, Natriumsulfit 5, Pyrogallol 1 und Formaldehydlösung (40%ige) 5 g. Doch ist die Wirkung eine ungünstigere als bei Verwendung von Aceton. (S. S. 240).

Krause empfiehlt die Natriumbisulfitverbindung des Formaldehydes als schleierwidriges, das Reifen förderndes Mittel bei der Darstellung von Bromsilbergelatineemulsionen[3]).

Acetaldehyd (Aethanal, Aldehyd) $CH_3 \cdot COH$, MG. = 44. Wird aus Alkohol bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhalten und bildet eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit, welche bei 21° C. siedet und eigenthümlich gewürzhaft riecht.

Acetaldehyd lässt sich ebenfalls an Stelle von Alkalien bei gewissen sulfithältigen Entwicklern zur Hervorrufung von Trockenplatten verwenden, Lumière und Seyewetz (a. a. O.). — Die Wirkung ist jedoch keine solche, dass derartige Entwickler Eingang in die Praxis finden könnten.

Das Acetaldehyd wird durch geringe Mengen von schwefliger Säure, Salzsäure, Chlorzink, Schwefelsäure polymerisiert; es entsteht Paraldehyd $(C_2H_4O)_3$, bei Temperaturen unter 0° Metaldehyd $(C_2H_4O)_x$. Das Paraldehyd wirkt nicht an Stelle der Alkalien in Entwicklern.

Trichloräthanal (Chloral) $CCl_3\,COH$, MG. = 76,4 entsteht, wenn Chlorgas anfangs kühl, zuletzt unter Erwärmen in Alkohol eingeleitet und das erhaltene Gemenge von Chloralhydrat, Chloralalkoholat und Trichloracetal mit Schwefelsäure destilliert wird. Oelige starkriechende Flüssigkeit, vom Siedepunkt 98° C., wird durch Alkalien in Chloroform und Ameisensäure gespalten und giebt mit Wasser Chloralhydrat $CCl_3\,CH(OH)_2$, welches farblose in Wasser leicht lösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 57° C. darstellt. Chloralhydrat wird als Schlafmittel in der Medizin verwendet, es besitzt die Eigenschaft Gelatine zu verflüssigen, weshalb es zur Herstellung eines sehr guten Klebemittels (auch für photographische Zwecke geeignet) verwendet wird. (Wiese, D. R. P.)

Die Ketone enstehen aus den sekundären Alkoholen durch Oxydation, wobei dieselbe 2 Atome H verlieren z. B.

$$\underset{\text{Isopropylalkohol}}{CH_3 \cdot CH(OH)\,CH_3} + O = \underset{\text{Aceton}}{CH_3 \cdot CO \cdot CH_3} + H_2O$$

sowie aus Säuren durch trockene Destillation ihrer Kalksalze z. B. giebt Calciumacetat Aceton und Calciumcarbonat:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot COO \\ CH_3 \cdot COO \end{matrix} > Ca = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CO + CO_3\,Ca.$$

Es sind daher die Ketone Verbindungen, welche die Carbonylgruppe CO beiderseits an ein Alkoholradikal gebunden enthalten und denen die allgemeine Formel $R - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - R$ zukommt.

[1]) Eder's Jahrb. f. Photogr. für 1895. S. 245.
[2]) Photogr. Mitthlg. Bd. 34, S. 117.
[3]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1890, S. 306.

Aceton (Propanon) $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$, MG. = 58 wird durch trocken[e] Destillation von Calciumacetat (s. oben) dargestellt. Flüssigkeit, bei 56° C siedend, von angenehmem Geruch, spez. Gew. 0,814, löst Kampfer Harze etc.

Die Ketone welche die Gruppe $CH_3 \cdot CO$ — enthalten, vereinigen sich mit Natriumbisulfit zu krystallisierten Verbindungen z. B. giebt Aceton die Verbindung:

$$(CH_3)_2 \cdot C \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown SO_3\,Na \end{matrix} + H_2\,O.$$

Diese Reaktion dient zur Reinigung der Ketone, indem die Bisulfitverbindung mit Soda unter Rückbildung des Ketons zerfällt. Die Ketone sind nicht polymerisierbar, wie dies bei den Aldehyden der Fall ist.

Das Hexanitrat der Cellulose quillt in Aceton und löst sich erst bei grossem Ueberschusse des Lösungsmittels — dagegen sind die nächst niedrigeren Nitroverbindungen mehr oder weniger leicht löslich und geben (in Alkohol-Aceton gelöst) Kollodien, welche zum Abziehen der Bildschichte von Bromsilberpapier (Balagny) und zur Herstellung von Bromsilberkollodionemulsion versucht worden sind (Bardy). Diese Emulsionen sollen empfindlicher als die mit Aetheralkoholkollodion sein.

Wenn man Aceton nach Carey Lea mit etwas Kalilauge erwärmt und mit Wasser verdünnt, erhält man einen Entwickler für Chlor-, Brom- und Jodsilberpapier, welcher purpurfarbige Bilder giebt.

Aceton lässt sich an Stelle der Alkalien zur Herstellung natriumsulfithältiger Entwickler verwenden. Lumière und Seyewetz[1]) haben nachgewiesen dass beim Auflösen von Aceton und Natriumsulfit in Wasser keine Reaktion stattfindet, ebensowenig wenn man eine organische Entwicklersubstanz zu Aceton fügt, dass jedoch sofort die Reaktion eintritt wenn man alle drei Körper in wässeriger Lösung zusammenbringt. Die hierbei auftretende Reaktion wird durch folgende Gleichung zum Ausdrucke gebracht:

$$\underset{\text{Aceton}}{2\,\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO} + \underset{\text{Natriumsulfit}}{2\,Na_2\,SO_3} + \underset{\text{Hydrochinon}}{C_6\,H_4(OH)_2} = \underset{\text{Bisulfitverbindung}}{2\,(CH_3)_2\,C \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown SO_3Na \end{matrix}} + \underset{\text{Hydrochinonnatrium}}{C_6H_4(ONa)_2}$$

Die genannten Autoren empfehlen folgenden Pyrogallol-Acetonentwickler:

Wasser 100 ccm, Pyrogallol 4 g, wasserfreies Natriumsulfit 20 g. Von dieser Vorratslösung verdünnt man vor dem Gebrauche 25 ccm mit 75 ccm Wasser und setzt 10 ccm Aceton zu.

Dieser Entwickler färbt die Gelatineschichte nicht, hat die Unannehmlichkeit der starkalkalischen Entwickler, unter Umständen die Schichte anzugreifen, nicht und macht die Finger nicht braun.

Eine Vermehrung des Acetonzusatzes giebt röthere Silberniederschläge. (Geeignet für Diapositivbilder).

Aceton ist auch sehr gut geeignet zur Herstellung von Negativlacken, indem es ein sehr gutes Lösungsmittel für verschiedene Harze darstellt.

Unter dem Namen Acetonöl wird in England rohes Aceton welches durch Destillation von Acetaten erhalten und zur Herstellung

[1]) Bull. Assoc. de Belge de Photogr. 1897 (Oktober).

von Pyroxylinfirnissen verwendet[1]) wird, in den Handel gebracht; dasselbe ist ein Gemenge von Ketonen und siedet bei 140° C.

Einbasische fette Säuren.

1. Gesättigte Säuren: $C_n H_{2n} O_2$ (Fettsäuren).

Wenn primäre Alkohole oxydiert werden, gehen sie zunächst in Aldehyde über, welche sich unter Aufnahme von Sauerstoff in Säuren verwandeln. Die Beziehungen zwischen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und fetten Säuren lassen sich aus folgender Zusammenstellung erkennen

$$CH_4 \quad CH_4O \quad CH_2O \quad CH_2O_2$$
$$C_2H_6 \quad C_2H_6O \quad C_2H_4O \quad C_2H_4O_2$$

Die beiden Säuren CH_2O_2 und $C_2H_4O_2$ sind die ersten Glieder einer homologen Reihe von Säuren, welche wir als Fettsäuren bezeichnen. Denselben kommt die allgemeine Formel $C_n H_{2n} O_2$ zu.

In den Fettsäuren ist der ganze Sauerstoff an ein C-Atom gebunden. Die Gruppe COOH, in welcher sich dieses C-Atom befindet, wird als Carboxyl bezeichnet. Das Vorhandensein von Carboxyl bedingt die sauren Eigenschaften. Man kann die fetten Säuren auch als Verbindungen der Alkoholradikale $C_n H_{2n+1}$ mit Carboxyl betrachten, gemäss der Schreibweise $C_n H_{2n+1} COOH$.

Die Säuren der Fettsäurereihe weisen dieselben Isomeriefälle auf wie die Alkohole, deren Molekül ein C-Atom weniger enthält. So existieren also eine Propionsäure, zwei Buttersäuren, vier Valeriansäuren etc. Unter allen diesen findet sich stets nur eine normale Säure.

Die Anzahl der isomeren Säuren mit n Kohlenstoffatomen ist andererseits auch gleich derjenigen der isomeren primären Alkohole mit gleicher Anzahl von C-Atomen.

Ameisensäure $CH_2O_2 = H \cdot COOH$, MG. = 46 ist in der Natur ziemlich verbreitet und kommt in den Ameisen, Brennnesseln, in den Nadeln einiger Koniferenarten etc. vor.

Man gewinnt sie durch Erwärmen von Oxalsäure mit Glycerin

$$\underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4} = CO_2 + \underset{\text{Ameisensäure}}{CH_2O_2};$$

dabei darf die Temperatur von 125° C nicht überschritten werden. Blausäure zerfällt bei Gegenwart einer Säure oder eines Alkalis leicht in Ammoniak und Ameisensäure:

$$HCN + 2\,H_2O = CH_2O_2 + NH_3$$

bei Gegenwart von freiem Alkali bildet sich naturgemäss das ameisensaure Salz (Formiat).

Die wasserfreie Ameisensäure ist eine farblose Flüssigkeit von stechendem Geruche, spez. Gew. = 1·22 (bei 0°) Siedepunkt = 99° C.; sie erstarrt bei — 8·8° C.

Durch Aufnahme von Sauerstoff geht sie leicht in CO_2 über und wirkt deshalb reduzierend:

$$CH_2O_2 + O = CO_2 + H_2O$$

---

[1]) Brit. Journ. of Photogr. 1893. Engl. Patent v. 18. Febr. 1893, Nr. 6542.

so wird z. B. Silberoxyd beim Erwärmen mit Ameisensäure reduziert. Die Ameisensäure kann im Eisenentwickler für nasse Kollodionplatten die Stelle von Essigsäure vertreten.

Von den verschiedenen Salzen der Ameisensäure, welche alle in Wasser löslich sind und zum Theil sehr schön krystallisieren, hat das Bleiformiat $Pb(HCO_2)_2$ bei Herstellung von Bromsilbergelatineemulsionen Verwendung gefunden.

Essigsäure (Acetylsäure) $C_2H_4O_2$, MG. = 60. Die Essigsäure wird entweder durch Oxydation von verdünntem Alkohol oder aus den wässerigen Antheilen der bei der trockenen Destillation des Holzes entstehenden Destillationsprodukte gewonnen.

Durch Oxydation von verdünntem Alkohol (alkoholhältigen Flüssigkeiten: Bier, Wein, verdünnter Spiritus u. a.) gewinnt man den sogenannten Essig. Die Uebertragung des Sauerstoffes der Luft an den Alkohol geschieht bei der Herstellung von Essig durch einen Mikroorganismus (Micoderma aceti).

Der Holzessig, welcher aus dem Essigsäure enthaltenden wässerigen Antheil der Destillationsprodukte des Holzes gewonnen wird, dient häufig zur Darstellung von reiner Essigsäure. Man neutralisiert zu diesem Zwecke den rohen Holzessig mit kalzinierter Soda und dampft zur Trockne ein. Das entwässerte Natriumacetat wird dann mit Schwefelsäure versetzt und destilliert.

Die reine Essigsäure hat ein spez. Gew. = 1·0553 bei 15° C. und stellt bei Temperaturen von weniger als 16° C. eine aus farblosen Krystallen bestehende Masse dar, welche bei 16·65° C. schmilzt. (Eisessig). Sie siedet bei 118° C., riecht durchdringend scharf, schmeckt sauer und wirkt ätzend auf die Haut. Essigsäure ist brennbar, mischt sich mit Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Glycerin; sie löst einige Fette, Oele, Gelatine, Kollodionwolle und zahlreiche andere organische Körper und bringt Eiweiss zum Koagulieren. Chlor wirkt im Lichte auf Essigsäure ein, wobei Mono-, Di-, und endlich Trichloressigsäure entsteht.

Die Essigsäure ist manchen Verfälschungen ausgesetzt. Verfälschungen mit Schwefelsäure oder Salzsäure lassen sich leicht nachweisen, erstere in der bekannten Weise mit Bariumchlorid, letzere indem man die zu prüfende Essigsäure mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und einige Tropfen 10%ige Silbernitratlösung zugiebt. Bei Gegenwart von Salzsäure entsteht ein weisser Niederschlag von AgCl, welcher sich auf Salpetersäurezusatz nicht löst. Bei Gegenwart von Aldehyd und Estern tritt bei dieser Behandlung Reduktion des Silbers ein und die Flüssigkeit bräunt sich im Lichte.

Der Gehalt der Essigsäure an Wasser lässt sich bei einem gewissen Wassergehalte nicht aus der Dichte direkt ermitteln, sondern es ist die unten angegebene Probe oder eine Bestimmung des Erstarrungspunktes, nachdem man sich überzeugt hat, dass keine Mineralsäuren vorhanden sind (siehe oben), hierfür nothwendig.

Der Gehalt der Essigsäure an Wasser bei verschiedenen spez. Gewichten und einer Temperatur von 15° C. ist aus folgender Tabelle (nach Oudemanns) ersichtlich.

Dichte	Prozent	Dichte	Prozent	Dichte	Prozent	Dichte	Prozent
0,9992	0	1,0363	26	1,0631	52	1,0748	77
1,0007	1	1,0375	27	1,0638	53	1,0748	78
1,0022	2	1,0388	28	1,0646	54	1,0748	79
1,0037	3	1,0400	29	1,0653	55	1,0748	80
1,0052	4	1,0412	30	1,0660	56	1,0747	81
1,0067	5	1,0424	31	1,0666	57	1,0746	82
1,0083	6	1,0436	32	1,0673	58	1,0744	83
1,0098	7	1,0447	33	1,0679	59	1,0742	84
1,0113	8	1,0459	34	1,0685	60	1,0739	85
1,0127	9	1,0470	35	1,0691	61	1,0736	86
1,0142	10	1,0481	36	1,0697	62	1,0731	87
1,0157	11	1,0492	37	1,0702	63	1,0726	88
1,0171	12	1,0502	38	1,0707	64	1,0720	89
1,0185	13	1,0513	39	1,0712	65	1,0713	90
1,0200	14	1,0523	40	1,0717	66	1,0705	91
1,0214	15	1,0533	41	1,0721	67	1,0696	92
1,0228	16	1,0543	42	1,0725	68	1,0686	93
1,0242	17	1,0552	43	1,0729	69	1,0674	94
1,0256	18	1,0562	44	1,0733	70	1,0660	95
1,0270	19	1,0571	45	1,0737	71	1,0644	96
1,0284	20	1,0580	46	1,0740	72	1,0625	97
1,0298	21	1,0589	47	1,0742	73	1,0604	98
1,0311	22	1,0598	48	1,0744	74	1,0580	99
1,0324	23	1,0607	49	1,0746	75	1,0553	100
1,0337	24	1,0615	50	1,0747	76		
1,0350	25	1,0623	51				

Anmerkung. Die Dichten über 1,0553 entsprechen zwei Lösungen von sehr verschiedenem Gehalt. Um zu wissen, ob man eine Säure vor sich hat, deren Gehalt an $C_2H_4O_2$ das Dichtigkeitsmaximum (78 %) übertrifft, braucht man nur etwas Wasser zuzusetzen. Nimmt die Dichte zu, so war die Säure stärker als 78 %ig, im entgegengesetzten Falle war sie schwächer.

Die Verwendung der Essigsäure in der Photographie und in den Reproduktionsfächern ist eine ziemlich häufige. Bei der Herstellung von Bromsilbergelatineemulsionen mittels des Siedeverfahrens dient sie als schleierwidriges Mittel, während dieser Zusatz bei Silberoxydammoniakemulsionen ungünstig wirkt (Eder)[1].

H. W. Vogel verwendet Eisessig zur Herstellung einer Kollodionemulsion mittels Bromsilbergelatine, indem er eine Gelatineemulsion in Eisessig löst und mit Essigsäure-Kollodion mischt. Bromsilberkollodionemulsionen mit Eisessig-Alkohol an Stelle von Aether-Alkohol sind sehr empfindlich (Bardy, Photogr. Corresp. 1879, S. 177). Essigsäure dient ferner als Zusatz zum Eisenentwickler im nassen Verfahren. Ein Zusatz von Essigsäure macht Pyrogallol- und Hydrochinonlösungen haltbarer und es findet ein solcher auch Verwendung bei Bereitung des Weissenberger-schen Cyaninsensibilisierungsbades (siehe Cyanin).

Salze der Essigsäure.

Kaliumacetat (essigsaures Kali) $C_2H_3O_2K$, MG. = 98. In Wasser leicht lösliche zerfliessliche Krystalle; es dient zur Herstellung eines Tonbades für schwarzblaue Färbungen bei Auskopierpapieren.

[1]) Handb. der Photogr. III. Thl.

Natriumacetat (essigsaures Natron) $C_2H_3O_2Na + 3H_2O$, MG. = 136, bildet farblose Krystalle von kühlendem, schwachsalzigem Geschmack, welche an der Luft verwittern und sich im Wasser sehr leicht lösen (1 Thl. löst sich bei 15° C. in 3 Thln, bei 100° C. in 0,4 Thln.). In Alkohol ist das Natriumacetat nur wenig löslich.

Es schmilzt bei 58° C. und siedet bei 123° C. wobei Wasser entweicht und die Masse bei weiterem Erhitzen fest wird. Bei einer Temperatur von über 300° C. schmilzt die feste Masse abermals und man erhält, wenn man die Schmelze nun erstarren lässt, krystallinische, blätterige Massen, welche sich in Wasser leicht lösen. Die Lösung des käuflichen geschmolzenen Salzes reagiert alkalisch (Spuren von Na_2CO_3). Dieses Salz wird sehr häufig zu photographischen Zwecken verwendet und führt den Namen „doppelt geschmolzenes essigsaures Natron". Es dient zur Herstellung von verschiedenen Goldtonbädern (siehe S. 199) und von Entwicklern für Aristopapiere.

Calciumacetat (essigsaurer Kalk) $Ca(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$, MG. = 176, nadelförmige Krystalle, leicht löslich in Wasser, wurde zur Herstellung von Goldtonbädern von Hermitte empfohlen.

Bleiacetat (essigsaures Blei, Bleizucker) $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$, MG. = 378,4 wird durch Auflösen von Bleioxyd in Essigsäure gewonnen, es krystallisiert in farblosen Prismen, welche an der Luft verwittern und löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 1,5 Thle. Wasser, während 1 Thl. des Salzes bei 100° C. nur 0,5 Thle. Wasser zur Lösung bedarf; die Lösung schmeckt anfangs fade süss, metallisch zusammenziehend. In Alkohol löst sich der Bleizucker schwerer (1 Thl. in 15—16 Thl.), in Aether ist Bleiacetat unlöslich.

Die Lösung des Bleizuckers in gewöhnlichem Wasser ist wegen dessen Gehalt an Kohlensäure und Karbonaten stets etwas trübe. Mit Ammoniak entsteht ein weisser Niederschlag. Beim Kochen mit Bleioxyd (Bleiglätte) bilden sich basische Salze: $Pb(C_2H_3O_2)OH$, $Pb_2(C_2H_3O_2)O \cdot OH$ u. A. Die Lösung dieser basischen Bleiacetate führt den Namen Bleiessig und reagiert alkalisch, während Bleiacetatlösungen schwach sauer reagieren.

Verunreinigungen des Bleizuckers sind: Kupferacetat, Bleinitrat, Chlorblei, Natriumacetat, Calciumacetat, brenzliche Substanzen.

Zur Prüfung löst man nach Hager 1 g in 6 ccm Wasser, fügt zu dieser Lösung ca. 50 Tropfen verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) und filtriert.

Das Filtrat färbt sich auf Zusatz von Ferrocyankaliumlösung braun . . . . Kupfer.

Das Filtrat giebt mit $AgNO_3$-Lösung eine weisse Trübung, welche beim Verdünnen und Kochen nicht verschwindet . . . . Chlorblei.

Das Filtrat mit $^1/_5$ Vol. konzentr. Schwefelsäure versetzt und mit Indigotinktur schwach blau gefärbt entfärbt sich beim Kochen . . . . Salpetersäure.

Bleizuckerlösung zu etwas Kaliumhypermanganat enthaltendem Wasser zugesetzt, darf vor Verlauf von $1^1/_2$ Minuten sich nicht wieder entfärben, das Gegentheil würde auf die Anwesenheit von brenzlichen Stoffen deuten.

Bleiacetat dient zur Herstellung von Tonfixierbädern für Chlorsilberemulsionskopierpapiere. Es wirkt hier analog dem Bleinitrate.

Als Zusatz zum jodierten Negative-Kollodion wirkt es als Beschleuniger. Es wird ferner zur Herstellung eines Ferroacetat enthaltenden Rapidentwicklers für nasse Kollodionplatten benutzt (Henderson).

Zusätze von Bleiacetat zum Gallussäureentwickler für Chlorsilberkopierpapiere erhöhen dessen Wirksamkeit (Carey Lea). J. Vaussant empfahl es als Zusatz zum Fixierbade um das Kräuseln der Schicht bei Trockenplatten zu verhindern.

Kupferacetat (essigsaures Kupfer) $Cu(C_2H_3O_2)_2$, MG. = 181,4 krystallisiert in dunkelblauen durchsichtigen Krystallen und führt im Handel den Namen Grünspan.

Es wird zur Herstellung von grünen und blauen Mineralfarben z. B. Schweinfurtergrün (siehe S. 84), sowie in der Galvanoplastik (neutrale Kupferbäder) verwendet.

Silberacetat (essigsaures Silber) $AgC_2H_3O_2$, MG. = 166,7 entsteht durch Mischen von Silbernitratlösung mit Acetaten, es bildet weisse Krystallnadeln, welche sich in 100 Thle. Wasser von 15° C. lösen.

Das Salz wurde von Henderson im Emulsionsprozess verwendbar gefunden. Im Silberbade für den Positivprozess verhält es sich nicht wesentlich anders als Silbernitrat. Nach Hardwich sollen bei mit solchen Bädern gesilberten Papieren die Schatten stärker broncieren.

Im Negativ-Silberbade entsteht es durch Oxydation des Alkohols, der beim Sensibilisieren der Platten in das Bad gelangt, und bewirkt dann unter Umständen Bildung von nadelartigen Flecken in der Schichte.

Ferroacetat (essigsaures Eisenoxydul) $Fe(C_2H_3O_2)_2 + 4H_2O$, MG. = 246. Wird durch Auflösen von Eisenfeilspänen in Essigsäure oder durch Umsetzung von Eisenvitriol in wässeriger Lösung mit einer äquivalenten Menge Bleizucker und Eindampfen der Lösung unter Ausschluss der Luft, in weissen, seidenglänzenden, nadelförmigen Krystallen erhalten; die Lösung verändert sich rasch an der Luft.

Essigsäureanhydrid (Acetyloxyd) $C_4H_6O_3$, MG. = 102 entsteht durch Austritt von Wasser aus der Essigsäure:

$$2\,C_2H_4O_2 = C_4H_6O_3 + H_2O$$

Die Essigsäure enthält wie alle anderen Säuren Hydroxyl und man kann deren Formel auch schreiben $\underbrace{CH_3CO}OH$. — Die Gruppe CH_3CO oder C_2H_3O nennt man Acetyl.

Es kann dem zu Folge das Essigsäureanhydrid auch als Acetyloxyd betrachtet werden: $\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\!\!>\!O$. Essigsäureanhydrid ist eine farblose bei 138° C. siedende Flüssigkeit, welche mit Wasser Essigsäure bildet. Man verwendet Essigsäureanhydrid zur Herstellung von Farbstofflösungen, welche zum Drucken auf Celluloid benutzt werden, dadurch wird ein Zerlaufen der Farbe verhindert (Kuwert und Büschler)[1].

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. 1897, S. 500.

Durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Essigsäure erhält man Acetylchlorid (Chloracetyl) $C_2 H_3 O Cl$, MG. = 78,4, welcher Körper eine farblose Flüssigkeit von 55° C. Siedepunkt darstellt, die mit Wasser zusammengebracht Essigsäure und Salzsäure bildet:

$$C_2 H_3 O Cl + H_2 O = C_2 H_4 O_2 + H Cl$$

und deshalb an der Luft raucht.

Das Acetylchlorid wirkt nach E. Colby[1]) (D. R.-P. Nr. 82691) schleierwidrig bei Gelatineemulsionen und wird daher bei der Emulsionsbereitung für hochempfindliche Trockenplatten verwendet.

Propionsäure $C_3 H_6 O_2$, MG. = 74 ist eine der Essigsäure ähnliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 141° C. Sie wird aus der wässerigen Lösung durch Chlorcalcium als ölige Flüssigkeit ausgeschieden. Propionsäure mit Uranylnitratlösung gemischt, dem Lichte ausgesetzt, zersetzt sich in Kohlendioxyd und Aethan; aus der Buttersäure (siehe unten) wird unter den gleichen Umständen Propan und Kohlendioxyd gebildet (H. Fay[2]).

Die höheren Glieder der Fettsäurereihe haben als solche photographisch bisher keine Anwendung gefunden. Die normale Buttersäure $C_4 H_8 O_2$ findet sich an Glycerin gebunden in der Butter und stellt eine übelriechende stark saure Flüssigkeit dar. Ihre Salze sind in Wasser löslich. Iso-Valeriansäure $C_5 H_{10} O_2$ ist eine ölige stark sauer reagierende Flüssigkeit, welche sich im Baldrian findet und aus Amylalkohol durch Oxydation mit Chromsäure erhalten wird. Die weiteren Fettsäuren bis zur Caprinsäure $C_{10} H_{20} O_2$ sind in Wasser immer weniger löslich und finden sich in der Butter, im Palmkernöl und anderen Fetten. Die höheren Glieder der Fettsäurereihe sind bereits feste Körper und in Wasser unlöslich. Unter ihnen sind die Laurinsäure $C_{12} H_{24} O_2$, Myristinsäure $C_{14} H_{28} O_2$, Palmitinsäure $C_{16} H_{32} O_2$ und die Stearinsäure $C_{18} H_{36} O_2$, welche Säuren in Verbindung mit Glycerin Hauptbestandtheile der meisten Thier- und Pflanzenfette darstellen, zu erwähnen.

Die Verbindungen der Palmitin- und Stearinsäure, sowie der später zu besprechenden, nicht hierhergehörigen Oelsäure mit Kalium und Natrium werden Seifen genannt. Seife wird bei Herstellung von Druckerschwärze, lithographischer Tusche und als Zusatz bei Pigmentschichten verwendet.

Die Cerotinsäure $C_{27} H_{54} O_2$ bildet neben Palmitinsäure-Myricylester den Hauptbestandtheil des Bienenwachses. Dieses letztere stellt eine gelbe bei 60—63° C. schmelzende Masse von angenehmem Geruche dar, welche für verschiedene Zwecke gebraucht wird. Bienenwachs wird in der Photographie zur Herstellung von Hochglanz-Cerat für Albuminbilder verwendet. Man erhält ein gutes derartiges Präparat, wenn man 100 g weisses (gebleichtes) Wachs schmilzt und mit einer Mischung von 100 g Terpentingeist und 4 g Damarfirniss versetzt. (Eder)[3]).

---

[1]) Photogr. Rundsch. 1896, S. 222.
[2]) Ztschr. f. phys. Chem. Bd. 21, S. 316.
[3]) Recepte u. Tabellen VI. Aufl. 1896.

Lösungen von Wachs in Benzin dienen zum Ueberziehen der gereinigten Spiegelglastafeln, welche zum Aufquetschen von Aristodrucken verwendet werden sollen, mit einer dünnen Wachsschicht, um das Loslösen der trockenen Bilder zu erleichtern.

Die Lichtempfindlichkeit der Silbersalze einer grossen Anzahl von Säuren der Fettsäurereihe u. a. untersuchte Marktanner-Turneretscher[1]). Die Resultate sind in der Tabelle Seite 248 und 249 enthalten und auf Chlorsilberpapier[2]) = 100 bezogen.

2. Ungesättigte Säuren, $C_n H_{2n-2} O_2$ und $C_n H_{2n-4} O_2$.

Die Säuren $C_n H_{2n-2} O_2$ heissen nach dem wichtigsten Gliede der Reihe Säuren der Oelsäurereihe. Sie zeigen ein den gesättigten Säuren sehr ähnliches Verhalten, unterscheiden sich jedoch von denselben durch ihre Additionsfähigkeit, indem sie durch Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff in gesättigte Fettsäuren übergehen. Hierher gehören die Acrylsäure $C_3 H_4 O_2$, die Crotonsäuren $C_4 H_6 O_2$, die Angelicasäure und Tiglinsäure $C_5 H_8 O_2$, die Brenzterebinsäure $C_6 H_{10} O_2$, die Oelsäure $C_{18} H_{34} O_2$ und die Erucasäure $C_{22} H_{42} O_2$. Die Oelsäure findet sich als Glycerinester in den meisten thierischen und pflanzlichen Fetten; sie bildet im reinen Zustande ein farbloses Oel, welches in der Kälte zu weissen nadelförmigen Krystallen erstarrt (Schmp. 14° C.) Die Alkalisalze bilden einen Hauptbestandtheil vieler Seifen (Marseillerseife). Das Bleisalz ist in Aether löslich und stellt eine zähe klebrige Masse dar (Bleipflaster). Die Oelsäure wird aus thierischen und Pflanzenfetten durch Verseifen derselben mit Alkalien, Zersetzen der Seife mit Säuren und Pressen des Säurekuchens gewonnen und als „Elaïn" zur Herstellung von Seifen sowie als Poliermittel für Metalle (Stearinöl) verwendet. (Ueber das Verhalten des ölsauren Silbers gegen Licht siehe die Tabelle S. 249).

An diese Säuren schliessen sich die ungesättigten Säuren $C_n H_{2n-4} O_2$ und $C_n H_{2n-6} O_2$ an, die ersteren werden nach ihrem ersten Gliede, der Propiolsäure, auch Propiolsäuren genannt. Die hierher gehörenden Säuren: Undecolsäure, Palmitolsäure, Stearolsäure und Betenolsäure entstehen aus den entsprechenden ungesättigten Säuren $C_n H_{2n-2} O_2$.

Die Leinölsäure, welche hierher gehört, ist nach den Untersuchungen Hazuras keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemenge von drei Säuren: der Linolsäure $C_{18} H_{32} O_2$, der Linolen- und Isolinolensäure $C_{18} H_{30} O_2$. Die Leinölsäure bildet einen Hauptbestandtheil der trocknenden Oele. Sie ist ein dünnflüssiges, schwachgelb gefärbtes Oel, welches bei — 18° C. noch nicht erstarrt, sich in Wasser nicht löst, aber von Alkohol und Aether leicht aufgenommen wird. Sie nimmt beim Stehen an der Luft begierig Sauerstoff (2%) auf, wird zähe und dickflüssig und geht schliesslich in eine firnissartige Masse über. Die trocknenden Oele sind Glyceride der Leinölsäure und verwandter Säuren,

[1]) Ber. d. kais. Akad. d. Wissensch., Wien, II. Abthl. 1887.

[2]) Bunsensches Normalpapier, siehe Eders Handbuch der Photogr., Bd. I, 1. Thl., S. 386.

zu denselben gehören z. B. das Leinöl, Leindotteröl, Mohnöl, Sonnenblumenöl, Madiaöl, Hanföl, Nussöl u. a.

Das Leinöl ist das wichtigste derselben, da es bei uns fast ausschliesslich zur Herstellung der verschiedenen Firnisse verwendet wird.

Es wird durch Pressen der Leinsamen gewonnen und stellt frisch bereitet eine goldgelbe etwas dicke Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruche dar, welche erst bei — 27° C. zu einer festen gelben Masse erstarrt. Es beginnt bei 130° C. zu sieden, wird dickflüssiger und liefert, einige Zeit bei 250—290° C. gekocht „Firniss". Wird es längere Zeit bei dieser Temperatur erhalten, so giebt es die dickflüssigen Buchdruckerfirnisse. (Siehe unten).

Das Leinöl ist in 1,5 Thl. Aether, 40 Thl. Alkohol von 90% und in 5 Thl. absol. Alkohol löslich, es mischst sich mit Chloroform, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff etc.

Die Leinölsäuren (noch leichter aber Bleisalze derselben) nehmen aus der Luft Sauerstoff auf, es bilden sich Oxyleinölsäuren, welche endlich in einen neutralen, in Aether unlöslichen Körper, das Linoxyn, übergehen. Im gekochten Leinöl bildet sich das Linoxyn schon nach wenigen Tagen.

Die Eigenschaft des Leinöles Sauerstoff aufzunehmen und zu trocknen wird wesentlich gesteigert dnrch Kochen für sich oder mit gewissen Substanzen wie Bleioxyd, Mennige, Manganoborat etc. Diese Oxydation geht um so schneller vor sich, je schneller sie eingeleitet wird. Das Leinöl muss also möglichst rasch ins Kochen gebracht werden. Dabei geht ein Theil in Linoxyn über, welches in dem übrigen nnzersetzten Oele gelöst bleibt und welchem die Firnisse ihre werthvollen Eigenschaften verdanken. Beim Trocknen des Firnisses wird ein anderer Theil der Leinölsäuren zu Oxyleinölsäuren oxydiert und diese sowie der Rest des Leinöles trocknen nach und nach zu Linoxyn ein. Man verwendet für Druckzwecke, dünnen, mittelstarken und starken Leinölfirniss. deren Viscosität eine ziemlich verschiedene ist.

Auf das Trocknen der Firnisse haben Temperatur, Luft, Feuchtigkeit und Lichtwirkung Einfluss.

Wenn man reines Leinöl bei gewöhnlicher Temperatur trocknen lässt, dauert dies bei einer sehr dünnen Schichte 3—4 Tage, bei 50° 12 Stunden, bei 95° 1 Stunde und bei 120° $^1/_2$ Stunde.

Manganoxydhydratfirniss trocknet bei gewöhnlicher Temperatur in 14 Stunden, bei 90° C. in 30—40 Minuten, bei 120° C. in 15—20 Minuten. Glättefirniss trocknet etwas schneller.

Bemerkenswerth ist der Einfluss des Lichtes, welches die Trockendauer auf $^1/_2$—$^2/_3$ der obigen Zeit verringert. Luftfeuchtigkeit wirkt unregelmässig.[1])

Die Druckerschwärze (für Buchdruck, Steindruck und Kupferdruck) ist ein schnell trocknender Firniss, der mit schwarzen sehr fein vertheilten Pigmenten (s. S. 16) innig vermengt wurde. Die Unterschiede der genannten Arten von Druckerschwärze bestehen nur in der Konsistenz des Firnisses, nur die Buchdruckerschwärze enthält Seife, wodurch sie die Eigenschaft erhält, dass die Farbe von etwas feuchtem Papier rein von den Lettern weggenommen wird.

Zur Darstellung des Firnisses für Druckzwecke dient schleimfreies bestes Leinöl (eventuell mit Zusatz von Mohnöl oder Nussöl), welches in einem eisernen oder kupfernen Kessel, der nur zur Hälfte gefüllt ist, rasch zum Kochen erhitzt wird, bis sich brennbare Dämpfe bilden. Diese werden angezündet, darauf durch Zudecken des Kessels mit seinem Deckel die Flamme gelöscht und das Kochen so lange fortgesetzt bis sich eine Haut auf der Oelfläche bildet. Schlecht gekochter Firniss macht die Schrift beim Drucke mit gelbem Rand ausfliessen und abfärben.

Für die Zwecke des Chromodruckes wird der Leinölfirniss mit den betreffenden feinstgepulverten Farben (Zinnober, Chromgelb, Berlinerblau, Indigo etc.) mittels geeigneter Vorrichtungen möglichst innig gerieben.

Leinölfirnisse, welche mit gewissen Körpern, wie Mennige, Bleiglätte, Bleiweiss, Bleizucker, Zinkoxyd, Eisenoxyd (siehe oben) hergestellt werden, trocknen rascher als gewöhnlicher Firniss, indem sich z. B. bei Verwendung von Bleiverbindungen Bleisalze der

[1]) Chem. Rev. f. Fett- und Harzind. Bd. 5. (1—5).

verschiedenen Fettsäuren bilden, welche rascher oxydierbar sind als die Säuren selbst. Man nennt solche Firnisse Siccative oder Trockenfirnisse und sie werden dem gewöhnlichen Firniss häufig zugesetzt, um ein rascheres Trocknen desselben zu bewirken.

Verfälschungen und Prüfung des Leinölfirnisses.

Sowohl das Leinöl als auch die Leinölfirnisse sind häufig Verfälschungen ausgesetzt. Dieselben bestehen in Zusätzen von anderen schlechter trocknenden Oelen, Harz, Harzöl, Mineralölen, Fischthran, Kienöl; am häufigsten kommen Verfälschungen mit Harzölen und Mineralölen vor.

Zur Prüfung wird vorerst eine Trockenprobe vorgenommen. Dieselbe besteht darin, dass man den fraglichen Firniss in äusserst dünner Schichte auf eine Glasplatte streicht und an einem staubfreien Orte trocknen lässt. Guter Leinölfirniss soll nach 24 Stunden so weit getrocknet sein, dass er wohl noch klebt, sich aber nicht mehr wegwischen lässt, in 48 Stunden soll er fest geworden sein.

Ist dies nicht der Fall, so hat man Grund anzunehmen, dass entweder fremde schlecht trocknende Pflanzenöle verwendet wurden, oder ein ungenügend gekochter oder ein sogenannter „kalter Firniss" (Mischung von Leinöl und starkem Firniss) vorliegt oder dass der Firniss mit Harzöl, Mineralölen u. dergl. versetzt wurde.

Verfälschungen mit Harzen (Kolophonium) bezwecken, dass der Firniss dickflüssig wird. Solche Firnisse trocknen rasch, jedoch behält die getrocknete Schichte bei Handwärme stets eine gewisse Klebrigkeit und nimmt leicht Staub an.

Zum Nachweise von Harz schüttelt man den Firniss mit 95 %igem Alkohol während einiger Stunden öfters gut durch, lässt absetzen und trennt den überstehenden Alkoholauszug vom Firnisse. Der Alkoholauszug wird gewogen, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand wieder gewogen. Derselbe darf nicht mehr als $^1/_{40}$ vom Gewichte der Lösung ausmachen (da 1 Thl. Leinölfirniss in 40 Thl. Alkohol löslich ist). Im anderen Falle und wenn derselbe fest ist, kann man auf einen Harzzusatz schliessen.

Ist der Rückstand flüssig und grösser als die angegebene Minimalmenge, so liegt wahrscheinlich eine Verfälschung mit Harzöl vor.

Eine solche Verfälschung ist, da das Harzöl einen eigenthümlichen kratzenden Geschmack besitzt, wenn es in grosser Menge vorhanden ist, daran erkennbar.

Der einfachste chemische Nachweis besteht darin, dass man den mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelten und mit Wasser gewaschenen Firniss mit alkoholischer Kalilauge verseift. Zu diesem Zwecke werden 10 g Firniss mit 50 ccm Alkohol und 5 g in möglichst wenig Wasser gelöstem Aetzkali am Rückflusskühler $^1/_2$ Stunde gekocht, gut abgekühlt und nach Zusatz von 50 ccm Wasser mit Petroleumäther im Scheidetrichter wiederholt ausgeschüttelt. Das Petroleumätherextrakt wird in einer gewogenen Schale vorsichtig abgedampft und der Rückstand gewogen. Der Rückstand (Harzöl resp. Mineralöl und wenig Leinölsäuren) wird in folgender Weise geprüft: 1 Thl. wird mit der gleichen Menge Aceton versetzt. Vollständige Mischung findet statt, wenn nur Harzöl oder viel Harzöl und wenig Mineralöl vorhanden ist, im anderen Falle ist ein Gemenge von Harzöl mit viel Mineralöl oder nur Mineralöl vorliegend.

Harzöl lässt sich ferner mittels der Storch'schen Reaktion nachweisen: Man schüttelt 1—2 ccm des Extraktes mit 1 ccm Essigsäureanhydrid, hebt dieses ab und setzt einen Tropfen Schwefelsäure (spez. Gew. = 1,53) zu; bei Gegenwart von Harzöl entsteht eine violettrothe Färbung.[1]) Man prüfe auch das Verhalten des Extraktes im Polarisationsapparate. Harzöl dreht die Polarisationsebene stark nach rechts. (Nach des Verfassers Untersuchungen 30—40° bei 100 mm Schichte). Endlich ist die Löslichkeit in Eisessig charakteristisch; Harzöl ist im 10 fachen Volumen Eisessig löslich, Mineralöl erst im 100 fachen (Valenta).

Verfälschungen mit Fischthran kommen selten vor. Sie geben sich durch den Geruch zu erkennen und man erhält, wenn man einen solchen Firniss (5 Volumen) mit 1 Volumentheil Natronlauge (spez. Gew. 1,34) kocht, eine rothe, mit reinem Firniss eine gelbe Emulsion.

Verfälschungen mit Terpentinöl, resp. Terpentinölersatz, lassen sich durch Abdestillieren des Verfälschungmittels nachweisen, kommen aber selten vor, indem dadurch

---

[1]) Siehe auch Benedikt, Analyse der Fette und Wachsarten, Berlin 1892.

der Firniss leicht zu dünnflüssig wird und der Geruch zur Erkennung dieser Zusätze zu charakteristisch ist.

Ob ein Firniss mit Hilfe von Blei-, Mangan- oder anderen Metall-Verbindungen hergestellt wurde, lässt sich durch Behandeln mittels verdünnter Schwefelsäure nachweisen. Bei Gegenwart von Blei entsteht, wenn gleiche Volumentheile von Firniss und verdünnter Schwefelsäure geschüttelt werden, ein weisser Niederschlag, welcher auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser schwarz wird. Grünliche Färbung der Säure deutet auf Kupferverbindungen. In der Säure lassen sich die sonstigen vorhandenen Metalloxyde leicht auf analytischem Wege nachweisen.

Säurederivate.

Zu diesen Verbindungen gehören die Ester der Fettsäuren, Chloride der Säureradikale, Säureanhydride, Thiosäuren und Anhydride, Amide, Amid- und Imidchloride, Thiamide und Imidothioäther und die Amidine. Von diesen Körpern wurden einige bereits besprochen, wie z. B. das Essigsäureanhydrid und das Acetylchlorid.

Etwas eingehender sollen an dieser Stelle nur die Ester der Fettsäuren erläutert werden, von denen einzelne in der Photographie eine gewisse, wenn auch beschränkte Verwendung finden.

Ester. Bei der Einwirkung einer Säure auf einen Alkohol wird die erstere ganz oder theilweise neutralisiert und es bildet sich eine den Salzen vergleichbare Verbindung z. B. entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Aethylalkohol Aethylnitrat:

$$C_2H_5OH + HNO_3 = C_2H_5 \cdot NO_3 + H_2O$$

dabei treten die Radikale Methyl, Aethyl etc. an Stelle des Wasserstoffes der Säuren, welche in einem gewöhnlichen Salze vom Metall eingenommen wird. Es existiert daher für jede beliebige Säure ausser den eigentlichen Salzen ein Methylsalz, Aethylsalz etc.

Die Darstellung der Ester geschieht entweder durch direkte Behandlung des Alkohols mit der betreffenden Säure oder durch Wechselzersetzung (Säurechlorid mit Alkohol, Silbersalz mit Halogensubstitutionsprodukt etc.).

Die hierher gehörige Aethylschwefelsäure, welche bereits besprochen wurde, kann als saures Salz der Schwefelsäure aufgefasst werden.

Die Ester der Fettsäuren werden vielfach in der Parfümerie und zur Herstellung von Liqueuren, Rum etc. verwendet. Verwendung in der Photographie findet der Essigäther und das Amylacetat.

Essigäther (Essigsäureäthylester) $C_4H_8O_2$, MG. = 88 wird dargestellt, indem man in ein erkaltetes Gemisch von Schwefelsäure und Alkohol entwässertes Natriumacetat einträgt und das Ganze am Wasserbade der Destillation unterwirft. Der Essigäther ist eine farblose Flüssigkeit von obstartigem Geruche, welche bei 74 °C. siedet und sich mit Alkohol und Aether leicht vermischt. Er ist ein sehr gutes Lösungsmittel für verschiedene organische Körper und wurde auch zur Herstellung von Kollodion benutzt.

Amylacetat, (Essigsäureamylester) $C_7H_{14}O_2$ Mg. = 129 wird erhalten, wenn man Amylalkohol mit Schwefelsäure und Natriumacetat

der Destillation unterwirft. Farblose ölige Flüssigkeit vom spez. Gew. =0,876 bei 15° C. Amylacetat siedet bei 138° C., riecht eigenthümlich fruchtartig und ist ein gutes Lösungsmittel für Fette, Oele, Harze etc.

Das Amylacetat wird als Brennflüssigkeit für die Hefner-Altenecksche Normallampe benutzt und dient, da es Kollodionwolle leicht löst, zur Herstellung des für photographische Zwecke häufig benutzten Zaponlackes. (Lösung von Kollodion in Amylacetat).

Mehrwerthige Alkohole.

1. Zweiwerthige Alkohole $C_n H_{2n}(OH)_2$.

Wie es neben Basen, welche eine Hydroxylgruppe enthalten (K OH, Na OH u. s. w.), solche mit 2 Hydroxylgruppen giebt, so giebt es neben den einatomigen oder einsäurigen Alkoholen, welche bereits besprochen wurden, auch zweiatomige oder zweisäurige, welche dem $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ u. s. w. entsprechen.

Der erste Vertreter dieser Reihe ist das Glycol, (Aethylenalkohol) $C_2H_4(OH)_2$. Nach diesem Körper, welches eine süsslich schmeckende bei 190° C. siedende Flüssigkeit darstellt, führten die übrigen Glieder dieser Reihe den Namen Glycole und man spricht von einem Propylenglycol, Butylenglycol u. s. w. In der Photographie finden diese Körper keine Verwendung.

2. Dreiwerthige Alkohole.

Von diesen Alkoholen ist nur einer bekannt, welcher sich von den Paraffinen ableitet, es ist dies das

Glycerin (Oelsüss) $C_3H_8O_3 = C_3H_5(OH)_3$, MG. = 92. Das Glycerin bildet den alkoholischen resp. basischen Bestandtheil der Fette. Es wird bei der Verseifung der Fette mittels Alkalien oder mit gespanntem Dampf abgespalten. Glycerin entsteht ferner in geringer Menge bei der alkoholischen Zuckergährung; deshalb enthalten alle vergohrenen alkoholischen Getränke Glycerin.

Es ist im reinen Zustande eine farblose, dicke, ölige, starkhygroskopische Flüssigkeit, vom spez. Gew. 1·2653 bei 15° C., welche sich in allen Verhältnissen mit Wasser und Alkohol mischt und bei niederer Temperatur zu zerfliesslichen Krystallen, welche bei 17° C. schmelzen, erstarrt.

Spez. Gew. der Mischungen von Glycerin und Wasser.

% G.	Spez. Gew. bei 15° C.	% G.	Spez. Gew. bei 15° C.	% G.	Spez. Gew. bei 15° C.	% G.	Spez. Gew. bei 15° C.	% G.	Spez. Gew. bei 15° C.
100	1,2653	80	1,2130	60	1,1570	40	1,1020	20	1,0490
95	1,2626	75	1,1990	55	1,1430	35	1,0885	10	1,0245
90	1,2400	70	1,1850	50	1,1290	30	1,0750		
85	1,2265	65	1,1710	45	1,1155	25	1,0620		

Es kann im Vakuum, sowie mit überhitztem Wasserdampf destilliert werden. Mit Chromaten gemischt, färbt es sich im Lichte grün und verdickt sich dabei. Das käufliche Glycerin enthält häufig Buttersäure

und Stoffe, welche Silbersalze mehr oder weniger leicht reduzieren. Es wird nach Graden Beaumé verkauft und kommt als „Glycerin gelb", „Glycerin purum album", „Glycerin kalkfrei weiss" und „Glycerin chem. rein" in den Handel. Für die Zwecke der Emulsionsbereitung soll nur die letzte Sorte benutzt werden und darf eine Probe mit einigen Tropfen ammoniakalischer Silbernitratlösung versetzt in der Kälte keine Bräunung geben.

Für die Zwecke der Herstellung von Walzenmassen als Zusatz zu Stempelfarben, für die Bereitung der Feuchtflüssigkeiten im Lichtdruck u. dgl. kann „Glycerin kalkfrei weiss" werwendet werden.

Als Zusatz zum Entwickler (Pyro- und Eisen-) verlangsamt es die Entwicklung ohne die Empfindlichkeit zu drücken, und bewirkt Klarheit und Brillanz der Bilder. Im Entwickler für Platindrucke wirkt es als Verzögerer. (Hübl). Es wird ferner als Zusatz zu Bromsilberkollodionemulsionen (um das Eintrocknen der Schichten zu verzögern) benützt.

In Chlorsilberkollodionemulsionen wirkt es in der Weise, dass es die Emulsion klar hält und geschmeidige Schichten zur Folge hat, in welche Flüssigkeiten leichter eindringen können. Es wird auch aus dem letzteren Grunde als Zusatz zu Pigmentleimschichten verwendet, wie selbe bei der Herstellung von Pigmentpapier zur Anwendung gelangen.

Zu den Estern des Glycerins gehört das Nitroglycerin (Nobels Sprengöl) $C_3 H_5 (NO_3)_3$, dasselbe ist eine ölige Flüssigkeit, welche in einem porösen inaktiven Stoffe (Kieselguhr, Holzpulver u. dgl.) aufgesaugt das Dynamit bildet. Es löst gewisse Pyroxyline auf (Sprenggelatine).

Die Glycerin-Ester der höheren Fettsäuren, das Palmitin, Stearin u. s. w. sind Bestandtheile der thierischen und pflanzlichen Fette. Die Fette enthalten neben diesen meist noch Oleïn, den neutralen Glycerin-Ester der Oelsäure, welcher im Gegensatze zu den Estern der höheren Fettsäuren flüssig ist und die Konsistenz des Fettes bedingt.

3. Vier- und mehrwerthige Alkohole.

Hierher gehören eine Anzahl von Verbindungen, welche Süssstoffe darstellen, wie z. B. der Erythrit $C_4 H_6(OH)_4$, Mannit und Dulcit $C_6 H_8(OH)_6$.

Mehrwerthige einbasische Säuren (Säurealkohole).

A. Zweiwerthige einbasische Säuren.

Es sind dies Verbindungen, welche vermöge ihrer Konstitution sowohl die Eigenthümlichkeiten eines Alkohols als auch jene einer Säure aufweisen und welche sowohl in der einen als auch in der anderen oder in beiden Richtungen zugleich Derivate zu bilden vermögen.

Hierher gehören die Glycolsäure $CH_2 OH CO OH$, die Oxypropionsäuren $C_2 H_4 OH CO OH$, die Oxybuttersäuren $C_3 H_6 OH CO OH$, die Oxyvaleriansäuren $C_4 H_8 OH CO OH$, Oxycapronsäuren $C_5 H_{10} OH CO OH$ u. s. w. Man nennt diese Säuren zweiwerthig, weil sie durch Oxydation der zweiwerthigen Alkohole entstehen können und zwei

Hydroxyle enthalten; sie sind aber einbasisch, weil sie nur eine Carboxylgruppe enthalten. Sie werden auch Oxyfettsäuren genannt, weil sie sich von den Fettsäuren durch Austausch eines Wasserstoffatomes gegen Hydroxyl ableiten lassen. Das erste Glied dieser Reihe die Glycolsäure oder Oxyessigsäure $CH_2 \cdot OH \cdot CO\,OH$ findet sich in unreifen Weintrauben, ferner in den Blättern des wilden Weines und wird aus Monochloressigsäure (Salzsäureester der Glycolsäure) durch Kochen mit Wasser nach der Gleichung:

$$CH_2\,Cl\,CO\,OH + H_2\,O = CH_2\,OH\,CO\,OH + HCl$$

erhalten. Farblose Nadeln Smp. 80° C. löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Von den verschiedenen Derivaten der Glycolsäure ist der Glycocoll (Amidoessigsäure, Glycin) $CH_2(NH_2)\,CO\,OH$ zu erwähnen. Von der Essigsäure lässt sich dieser Körper ableiten, indem an Stelle eines Wasserstoffatomes eine Amidogruppe NH_2 tritt. Glycocoll entsteht beim Kochen von Leim mit Alkalien und Säuren (daher diese Verbindung im sogenannten flüssigen Leim, wie er im Kupferemailverfahren verwendet wird, enthalten ist). Farblose süsslichschmeckende Krystalle, in Wasser leicht, in absolutem Alkohol desgleichen löslich, in Aether fast unlöslich. Es bildet mit Säuren wie auch mit Basen salzartige Verbindungen. Die Verbindungen mit gewissen Phenolen sind Entwicklersubstanzen, von denen das p-Amidophenolglycin unter dem Namen „Glycin" in den Handel kommt. (Siehe dieses).

Von den Oxypropionsäuren ist die wichtigste die Gährungsmilchsäure (Aethylidenmilchsäure) $C_3\,H_6\,O_3$, MG. = 90; sie entsteht bei der Gährung von Zucker, welche durch Milchsäurebacillen eingeleitet wird.

Bildet eine syrupdicke hygroskopische Flüssigkeit, welche stets Wasser enthält und mit Alkohol und Aether mischbar ist. Mit Schwefelsäure entsteht Acetaldehyd und Kohlenoxyd.

Die Milchsäure bildet mit Metallen Salze, „Lactate", von denen das Ferrolactat $Fe(C_3\,H_5\,O_3)_2 + 3\,H_2\,O$, MG. = 288, welches durch Fällen von Natriumlactat mit Eisenvitriol als grünliches krystallinisches Pulver, das sich in Wasser schwer löst, erhalten wird, zu Kopierzwecken mit Eisensalzen verwendet wird.

Das Silberlactat, $C_3\,H_5\,O_3 \cdot Ag$, ist in Alkohol schwer löslich; damit präpariertes Papier ist, wenn es mit Ammoniak geräuchert wurde ungefähr $^1/_6$ so lichtempfindlich als Bunsensches Normalchlorsilberpapier. (Marktanner-Turneretscher a. a. O.).

Von den übrigen dieser Reihe angehörigen Verbindungen seien die Oxycapronsäure resp. deren Amidoverbindung, die α-Amido-capronsäure, (Leucin) $CH_3(CH_2)_3 \cdot CH \cdot NH_2\,CO\,OH$ und die Oxystearinsäure erwähnt. Das Leucin steht zum Eiweiss in näherer Beziehung, aus dem es bei der Fäulniss, sowie durch Kochen mit Alkalien oder Säuren gebildet wird.

Ungesättigte zweiwerthige einbasische Säuren sind die Ricinusölsäure (Oxyölsäure) $C_{18}\,H_{34}\,O_3$, deren Glycerinester das Ricinusöl bildet, und die isomere Rapinsäure im Rüböl.

Ricinusöl (Castoröl) ist ein helles Oel, welches durch Pressen der Samen von Ricinus communis L. erhalten wird. Es ist von blassgelber Farbe, dickflüssig, ohne Geruch und erstarrt bei — 18° C.

Alkohol löst Ricinusöl in jedem Verhältnisse (Unterschied von anderen Oelen). Es wird als Zusatz zum Chlorsilberkollodion für Auskopierpapiere, sowie zum sogenannten Lederkollodion (Kollodion mit 2% Ricinusöl), ferner zu gewissen Lacken und Firnissen und endlich zum Transparentmachen von Papier verwendet.

Bei Herstellung von Chlorsilberkollodionemulsionen hat der Ricinusölzusatz den Zweck, die Schichte geschmeidig zu machen. Denselben Zweck erreicht man durch Zusatz von Glycerin, ohne Gefahr zu laufen, dass fleckige, schlecht tonende Kopien erzielt werden, wie es beim Gebrauche von Ricinusöl zu obigen Zwecken leicht geschehen kann.

B. Drei- und höherwerthige einbasische Säuren.

Die Glycole liefern bei Oxydation die zweiwerthigen einbasischen Säuren; in analoger Weise entstehen aus den höherwerthigen Alkoholen durch vorsichtige Oxydation zunächst einbasische Säuren.

Hierher gehört die dreiwerthige Glycerinsäure $C_2H_3(OH)_2COOH$, welche durch vorsichtige Oxydation von Glycerin erhalten wird, die Dioxystearinsäure $C_{18}H_{34}(OH)_2O_2$, die vierwerthige Erythritsäure $C_3H_4(OH)_3COOH$, die fünfwerthige Saccharinsäure, die Hexonsäuren u. s. w.

Zweibasische Säuren.

A. Gesättigte zweiwerthige zweibasische Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

Wie aus den einatomigen Alkoholen durch Oxydation einbasische Säuren entstehen, werden aus zweiatomigen Alkoholen zweibasische Säuren gebildet.

Aus den Paraffinen gehen sie durch Einführung der Carboxylgruppe CO OH hervor, welche den sauren Charakter derselben bedingt.

Oxalsäure	$(CO\,OH)_2$
Malonsäure	$CH_2 \cdot (CO\,OH)_2$
Bernsteinsäure	$C_2H_4\,(CO\,OH)_2$
Brenzweinsäure	$C_3H_6\,(CO\,OH)_2$
Adipinsäure	$C_4H_8\,(CO\,OH)_2$
Pimelinsäure	$C_5H_{10}\,(CO\,OH)_2$
Suberinsäure	$C_6H_{12}\,(CO\,OH)_2$
Azelaïnsäure	$C_7H_{14}\,(CO\,OH)_2$
Sebacinsäure	$C_8H_{16}\,(CO\,OH)_2$
Brassylsäure	$C_9H_{18}\,(CO\,OH)_2$
Rocellsäure . , . . .	$C_{15}H_{30}\,(CO\,OH)_2$

Von diesen Säuren sind nur wenige genauer bekannt; uns interessiert in erster Linie die Oxalsäure, welche streng genommen eigentlich nicht in diese Reihe gehört, da sich dieselbe nicht von einem Kohlenwasserstoff durch Ersetzung des H durch Carboxylgruppen ableiten lässt, aber so grosse Aehnlichkeit mit den übrigen Gliedern dieser Reihe zeigt, dass sie am zweckmässigsten hier eingereiht zu werden verdient.

Oxalsäure (Kleesäure) $C_2H_2O_4 + 2\,H_2O$, MG. = 126 ist im Pflanzenreiche sehr verbreitet. Sie findet sich gewöhnlich als Kalksalz

oder als saures Kaliumsalz (in Oxalisarten) und wird dargestellt durch Einwirkung von Salpetersäure auf Rohrzucker (Zuckersäure) oder indem man Sägespäne mit einem Gemische von Aetzkali und Natron auf 240°C. erhitzt. Oxalsäure entsteht ferner aus Cyan in wässeriger Lösung, wobei sich Ammoniumoxalat bildet, und beim Erhitzen von Natriumformiat:

$$2\,H\,CO\,O\,Na = C_2\,O_4\,Na_2 + 2\,H.$$

Die Oxalsäure bildet farblose Krystalle, welche sich in 9 Thle. Wasser lösen und bei 100°C. ihr Krystallwasser verlieren (entwässerte Oxalsäure).

Die Oxalsäure zersetzt sich beim Erhitzen über 160° in Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Ameisensäure; mit Schwefelsäure erwärmt giebt sie CO, CO_2 und H_2O. Sie ist ein kräftiges Reduktionsmittel und eine starke Säure, welche mit Metallen Salze „Oxalate“ bildet. Die Oxalsäure ist für sich schon lichtempfindlich. Die Zersetzung von Lösungen der Säure durch das Licht erfolgt unter Abspaltung von CO_2; sie geht um so rascher vor sich, je mehr Luftzutritt stattfindet. Sie ist giftig und durch folgende Reaktionen leicht nachweisbar:

Chlorcalcium erzeugt in den Lösungen der Oxalate einen weissen Niederschlag von Calciumoxalat. Schwefelsäure zersetzt die Oxalsäure unter Entweichen von CO_2 ohne Schwärzung (Unterschied von Weinsäure), Silbernitrat fällt weisses Silberoxalat.

Verwendung findet die Oxalsäure als Beschleuniger im Eisenentwickler beim nassen Verfahren, zu photometrischen Zwecken, als Zusatz zur Pyrogallollösung (2—3%) um selbe haltbarer zu machen, in der Platinotypie, als Aetzmittel in der Lithographie und im kalten Emailverfahren für Zink (Gemisch von alkoholischer Eisenchloridlösung und Oxalsäure). Von oxalsauren Salzen, welche in der Photographie Verwendung finden, sind zu erwähnen:

Kaliumoxalat (neutrales oxalsaures Kali) $C_2O_4K_2 + H_2O$, MG. = 184 wird durch Neutralisieren von Oxalsäure mit Kaliumcarbonat und Eindampfen der Lösung zur Krystallisation in farblosen Krystallen, welche sich leicht in Wasser lösen, erhalten.

Die Lösung des Salzes soll, wenn dasselbe für photographische Zwecke bestimmt ist, neutral reagieren und fast chlorfrei sein; auf keinen Fall darf sie alkalisch reagieren, eher noch schwach sauer.

Zur Bestimmung des Gehaltes einer Lösung von Kaliumoxalat in Wasser aus dem spez. Gewichte kann folgende Tabelle von Eder dienen:

Lösungen von 1 Thl. Kaliumoxalat in Thln. Wasser	Spez. Gew. bei 15°C.	Beaumé Grade	
3	1,159	20,5	
4	1,126	16,0	
5	1,103	13,5	
7	1,076	10,0	
10	1,055	7,5	

Kaliumoxalat ist ein Bestandtheil des Eisenoxalatentwicklers (siehe S. 260) für Bromsilbergelatinebilder; es dient ferner zum Entwickeln der Platinbilder auf warmen und kalten Entwicklungspapieren.

Nach H. Janeway[1]) eignet sich ein Eikonogenentwickler, welcher Kaliumoxalat enthält, sehr gut zur Entwicklung von unterexponierten Platten, die er mit völligen Details in den Schatten hervorrufen soll.

Das saure Kaliumoxalat (saures oxalsaures Kali, Kleesalz) $KHC_2O_4 + H_2O$, MG. = 146 wird durch Neutralisieren eines Theiles Oxalsäure mit Pottasche und Zufügen eines weiteren Theiles Oxalsäure, nach dem Eindampfen der Lösung und Auskrystallisierenlassen in Form von sauer schmeckenden farblosen Krystallen, welche sich in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösen, erhalten. Es wird in der Lithographie als Aetzmittel verwendet.

Natriumoxalat (oxalsaures Natron) $Na_2C_2O_4$, MG. = 134 wird als weisser Krystallniederschlag erhalten, wenn man eine siedende konzentrierte Lösung von Oxalsäure mit Natriumcarbonat sättigt. Es wird in der Platinotypie als Zusatz zur Sensibilisierungsflüssigkeit für direkt kopierendes Platinpapier verwendet. (Siehe S. 197).

Ammoniumoxalat $(NH_4)_2C_2O_4 + 2H_2O$, MG. = 160. Säulenförmige farblose Krystalle, welche sich in Wasser leicht lösen; in Alkohol ist das Salz schwer löslich. Es dient zur Darstellung des oxalsauren Eisenoxydammoniums.

Ein Gemisch von Mercurichlorid- und Ammoniumoxalatlösung wurde von Eder bei Herstellung seines Quecksilber-Oxalat-Photometers verwendet.

Die klare Lösung trübt sich im Lichte unter Abscheidung von Mercurochlorid, indem die Zersetzung nach der Gleichung: $2HgCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = Hg_2Cl_2 + 2NH_4Cl + 2CO_2$ vor sich geht. (Siehe Eders Handb. d. Photogr. 1891 I., S. 378).

Bleioxalat (oxalsaures Blei) C_2O_4Pb, MG. = 294,4, wird erhalten, wenn man zu der Lösung eines oxalsauren Salzes Bleiacetatlösung giebt. Unlösliches weisses Pulver; bildet mit Bleinitrat ein krystallisierbares Doppelsalz.

Wurde von Hübl[2]) u. A. als Zusatz zur Sensibilisierungslösung für Platinpapiere mit kalter Entwicklung in Vorschlag gebracht, indem es auf die Entwicklung beschleunigend wirkt. (Siehe S. 198).

Silberoxalat (oxalsaures Silber) $C_2O_4Ag_2$, MG. = 303,4 wird erhalten durch Fällung einer Silbernitratlösung mit Oxalsäure. Feines aus nadelförmigen Krystallen bestehendes Pulver. In Wasser fast unlöslich, löslich in Ammoniak. Die Lösung eignet sich nach Schultner[3]) zur Herstellung von Kopierpapieren. Papier, welches mit einer Schichte von Silberoxalat präpariert wird, ist nach dem Räuchern mit Ammoniak fast so empfindlich wie Chlorsilberpapier (Marktanner-Turneretscher a. a. O). Silberoxalat hat bei Gegenwart von Silberchlorid im positiven Kopierprozesse eine ähnliche Wirkung wie Citrat und Tartrat. Mit Silberoxalat und -Chlorid präpariertes Papier nimmt im Lichte eine blauviolette Farbe an (Hardwich)[4]). In Chlorsilbergelatineemulsionen für den Auskopierprozess wirkt es ungünstig auf die Haltbarkeit der Papiere (Valenta).

---

[1]) Photogr. News 1895, S. 158.
[2]) Hübl, Platindruck 1895, W. Knapp, Halle a. S. S. 74.
[3]) Photogr. Corresp. 1865, S. 110.
[4]) Manual. d. photogr. Chem. 1864, S. 195.

Mercurooxalat (oxalsaures Quecksilberoxydul) $Hg_2 C_2 O_4$, MG. = 488, erhält man durch Versetzen einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von Mercuronitrat mit Kaliumoxalat als weissen pulverigen Niederschlag. Es ist ziemlich lichtempfindlich und färbt sich im Lichte braun; dabei findet folgender Vorgang statt:

$$Hg_2 C_2 O_4 = 2 Hg + 2 CO_2$$

Das freiwerdende Hg dürfte sich mit dem unzersetzten Oxalat verbinden und ein braunes Subsalz bilden.

Namias[1]) stellt ein basisches Oxalat dadurch her, dass er einer Mercuronitratlösung solange Natriumcarbonatlösung zusetzt, bis der Niederschlag eine strohgelbe Farbe angenommen hat. Der so erhaltene Niederschlag von Mercurocarbonat wird mit Ammoniumoxalatlösung im Ueberschusse geschüttelt und die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt. Der Niederschlag von basischem Mercurooxalat hat (richtig bereitet) eine völlig weisse Farbe; er wird gewaschen, getrocknet und im Dunkeln aufbewahrt. Eine andere Bereitungsweise gründet sich auf die Thatsache, dass, wenn man zu einer Lösung von Mercuronitrat, welcher Natriumcarbonat behufs Bildung von Mercurocarbonat gesetzt wurde, in genügender Menge krystallisiertes Ammoniumnitrat zufügt, der Niederschlag von Mercurocarbonat sich löst und durch Hinzufügen von Ammoniumoxalat basisches Mercurooxalat gefällt wird.

Zur Herstellung von lichtempfindlichem Papier wird das Mercurooxalat (neutrales oder basisches) mit der gleichen Menge Wasser versetzt, zum Sieden erhitzt und auf 100 ccm 7 g Dextrin zugegeben; mit dieser Mischung wird das Papier präpariert (gestrichen) und im Dunkeln getrocknet. Expositionszeit: 8—10 Minuten im zerstreuten Tageslichte, Entwickler: Ferrosulfat 10, Weinsäure 2, Wasser 1000 g. Tonung und Fixierung: 5 %ige Ammoniumchloridlösung und 1—2 ccm Natriumplatinchlorür pro Liter (Dauer einige Stunden).

Mercurioxalat (oxalsaures Quecksilberoxyd) $Hg C_2 O_4$, MG. = 288 erhält man nach Namias in der Weise, dass man frischgefälltes Mercuricarbonat mittels Oxalsäurelösung in das Oxalat überführt und den weissen Niederschlag mit heissem Wasser wäscht.

Das Mercurioxalat ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver; es kann durch Behandeln mit Ammoniak leicht in ein Doppelsalz Mercuriammoniumoxalat $(NH_2 Hg)_2 C_2 O_4 + (NH_4)_2 C_2 O_4$ (Namias)[2]) übergeführt werden.

Dieses Salz übt zum Unterschiede von anderen Quecksilberverbindungen keine koagulierende Wirkung auf Gelatine aus und ist ziemlich lichtempfindlich. Man kann Gelatineemulsionen damit herstellen, indem man das frisch dargestellte Salz in einer 10 %igen Gelatinelösung vertheilt und mit dieser Emulsion Platten oder Papier präparieren. Man erhält mit einer solchen Platte in 2—3 Minuten in der Sonne ein positives Bild, welches aber nicht fixierbar ist, dagegen giebt eine kurz belichtete derartige Platte (30 Sekunden) nach dem Behandeln mit folgenden Entwickler: Hydrochinon 3, krystallisiertes Natriumsulfit 20, krystallisiertes Natriumcarbonat 30, Wasser 1000 Thle. ein Bild, welches sich in konzentrierter Fixiernatronlösung durch einstündige Behandlung fixieren lässt und nach dem Waschen und Trocknen sehr gut haltbar ist. Namias (a. a. O.). Mercurioxalat ist in überschüssiger Ammoniumoxalatlösung unter Bildung eines Doppelsalzes löslich.

---

[1]) Photogr. Corresp. 1895, S. 346.

[2]) Dieselbe Zeitschft. S. 353, 354 u. f.

Ferrooxalat (oxalsaures Eisenoxydul) FeC_2O_4, MG. = 144 entsteht beim Mischen von Eisenvitriollösung mit Oxalsäure oder oxalsauren Salzen. Man erhält es als citronengelbes Krystallpulver, wenn man zu einer Eisenvitriollösung Kaliumoxalat zusetzt. Dasselbe löst sich im Ueberschusse von Kaliumoxalat und giebt eine rothe Flüssigkeit, welche das Doppelsalz: Kaliumferrooxalat $K_2Fe(C_2O_4)_2 + H_2O$ enthält und stark reduzierend wirkt.

Die orangerothe Lösung des Kaliumferrooxalates dient als Entwickler für Bromsilbergelatinebilder, sie oxydiert sich an der Luft bald und scheidet, wenn sie nicht sauer war, ein Gemenge von basischem Ferrooxalat und von Kaliumferrioxalat ab. Der fertig gemischte Oxalatentwickler hält sich daher nur kurze Zeit und muss gleich verbraucht werden. Die Lösungen von Ferrooxalat in Natrium-, Ammoniumoxalat, sowie in Kaliumcitrat besitzen gleichfalls Entwicklungsvermögen.

Man stellt den Oxalatentwickler nach Eder her, indem man sich folgende Lösungen bereitet:

a) 100 g Kaliumoxalat,
300 ccm destilliertes Wasser.

b) 100 g Eisenvitriol,
300 ccm Wasser,
6 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure.

Die Lösung a hält sich unbegrenzt lange; die Lösung b eine Woche lang und wird unbrauchbar, sobald sie gelb wird.

Unmittelbar vor dem Gebrauche mischt man drei Raumtheile a mit einem Raumtheile b. Das Bild ist in diesem Entwickler in drei bis vier Minuten fertig entwickelt.

Für reichlich belichtete Platten setzt man auf je 100 ccm Entwickler zwei bis vier Tropfen Bromkaliumlösung (1 Thl. Bromkalium auf 10 Thl. Wasser) zu; dieser Zusatz bewirkt grosse Klarheit der Platten und giebt den Bildern mehr Kraft und Kontraste. Ueberexponierte Platten oder solche, welche man sehr kräftig erhalten will, kann man auch mit schon einmal gebrauchtem Entwickler mit Zusatz von mehreren ccm Bromkaliumlösung entwickeln.

Als Beschleuniger dient eine Lösung von einem Theil Fixiernatron in 200 Thln. Wasser, welche sich acht Tage lang hält. Man füge davon 2—4 Tropfen zu 100 ccm Entwickler.

Ist die Entwicklung beendigt, so spült man mit Wasser gut ab und fixiert.

Der gebrauchte oder durch Stehen an der Luft unbrauchbar gewordene Oxalatentwickler läst sich nach Lagrange[1]) in der Weise regenerieren, dass man den alten Entwickler (500 ccm) mit Oxalsäure (15 g) und Kaliumdicarbonat (15 g) versetzt und Eisenpulver (5 g) zufügt. — Der freiwerdende Wasserstoff reduziert das Ferrisalz der Lösung und der Entwickler kann nach einigen Stunden Stehens und Abgiessen der klaren Flüssigkeit vom Bodensatze wieder verwendet werden.

Ferrioxalat (oxalsaures Eisenoxyd) $Fe_2(C_2O_4)_3$, MG. = 376 wird durch Auflösen von Ferrihydroxyd in Oxalsäure erhalten. Die dunkelgrüne Lösung hinterlässt beim Eindampfen das Salz in Form grüner Blätter und ist nicht krystallisierbar. Die Lösung des Salzes ist lichtempfindlich, indem sich das Ferrioxalat im Lichte in Ferrooxalat FeC_2O_4 und CO_2 umsetzt, wobei sich die Flüssigkeit entfärbt.[2])

---

[1]) Photogr. Wochenbl. 1882, S. 49.

[2]) Die Lichtempfindlichkeit des Ferrioxalates wurde von Döbereiner 1831 entdeckt und in Schweigger-Seidels Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. 62, S. 86 veröffentlicht.

Die Verwendung des Ferrioxalates in der Photographie ist eine ziemlich ausgebreitete.

Die „Normaleisenlösung“ zur Herstellung von Platinpapieren ist eine wässerige Ferrioxalatlösung von bestimmtem Gehalte.

Zur Darstellung dieses Präparates wird das aus 500 g Eisenchlorid gefällte und gutgewaschene breiförmige Eisenoxydhydrat mit 200 g fester Oxalsäure versetzt und die Mischung einige Tage bei Lichtabschluss und einer Temperatur von 30° C. stehen gelassen.

Digerieren bei höherer Temperatur ist nicht zu empfehlen, da hierbei leicht Reduktion eintritt. Hat die Lösung eine braungrüne Farbe angenommen, so filtriert man ab und unterwirft das Filtrat einer quantitativen chemischen Analyse; zu diesem Zwecke misst man einige Cubikcentimeter Lösung mittels einer Pipette ab und titriert mit Kaliumpermanganatlösung zur Bestimmung der Oxalsäure, während man in einer anderen Probe das Eisen gewichtsanalytisch bestimmt.

Aus dem Resultate der Analyse erfährt man die in 100 ccm Lösung enthaltene Menge Ferrioxalat, sowie einen etwa noch vorhandenen geringen Ueberschuss an Oxalsäure.

Die Flüssigkeit wird nun soweit mit Wasser verdünnt, dass 100 ccm genau 20 g Ferrioxalat $[Fe_2(C_2O_4)_3]$ enthalten, worauf man noch so viel feste Oxalsäure zufügt, dass die Lösung einschliesslich der eventuell schon in Lösung befindlichen freien Säure 6—8% des Ferrioxalates beträgt. — Die Lösung kommt als Normal-Eisenlösung in den Handel.

Weissenberger[1]) fällt 96 g Eisenammoniakalaun in 500 ccm Wasser gelöst, bei 30—40° C. mit einer Lösung von 86 g krystallisierter Soda in 300 ccm Wasser, wäscht aus, lässt am Filter abtropfen und verreibt den Niederschlag nach 24 Stunden mit 49 g feingepulverter Oxalsäure, wobei er sich löst. Die Lösung wird auf 187 ccm gebracht.

Zur Prüfung des Handelsproduktes empfiehlt es sich in folgender Weise vorzugehen:

1. Man versetzt eine Probe mit einer Lösung von Ferricyankalium; dabei darf, wenn die Lösung brauchbar sein soll, keine intensive Blaufärbung auftreten, in welch letzterem Falle sonst schleierige Platindrucke mit den damit präparierten Papieren erzielt würden.
2. Man kocht die Lösung mit der zehnfachen Menge Wasser, dabei darf keine Trübung (Vorhandensein basischer Ferrioxalate) eintreten.

Die Normal-Eisenlösung muss in schwarzen Flaschen im Dunkeln wohl verschlossen aufbewahrt werden.

Ferrioxalat findet ausser im Platinprozesse (siehe S. 197) noch eine analoge Verwendung bei den verschiedenen Silbereisenverfahren (siehe S. 89).

Die chemischen Vorgänge bei den Silbereisenprozessen sind ähnliche wie beim Platindrucke (siehe S. 196). Es finden folgende Umsetzungen statt:

$$\text{I. } Fe_2(C_2O_4)_3 = 2\,FeC_2O_4 + 2\,CO_2$$
$$\text{II. } 2\,FeC_2O_4 + Ag_2C_2O_4 = Fe_2(C_2O_4)_3 + 2\,Ag.$$

Nicol giebt zur Herstellung seines Kalityppapiers für die Praxis folgende Vorschriften:

I. Präparation: Wasser 100 ccm, Ferrioxalat 15 g, Silbernitrat 3 g. Entwickler: Wasser 100 ccm, Seignettesalz 10 g, Borax 7 g und $^1/_{10}$—$^4/_{10}$ ccm einer 5%igen Kaliumdichromatlösung. Gewaschen wird zweimal in ammoniakhältigem Wasser.

II. Präpariert wird mit: Wasser 100, Ferrioxalat 10, Oxalsäure 3 und Silbernitrat 3 g. Nach dem Kopieren baden in: Wasser 1000, Ammoniak (spez. Gewicht =0,880) 6 und Natriumcitrat 20 g. Dann wird wie oben zweimal in verdünntem Ammoniak gewaschen.

---

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1890. S. 70.

III. Präparation: Wasser 100, Ferrioxalat 15, Kaliumoxalat 2 und Silbernitrat 3 g. Nach dem Belichten werden die Bilder gewaschen, und zwar zuerst in Wasser 100, Natriumnitrat 3, Citronensäure 0,5 g, dann wie oben in verdünntem Ammoniak und schliesslich in Wasser.

Ein dem Nicolschen Kalityppapier sehr ähnliches Kopierpapier erhält man, wenn man Rohpapier aufeinanderfolgend mit Ferrioxalat oder dem entsprechenden Ammon- resp. Natriumdoppelsalz und hierauf mit Silbernitratlösung präpariert, worauf abermaliges Behandeln mit Ferrioxalatlösung den Schluss macht. (Valenta).

Man kann auch Papier mit Ferrioxalat allein oder dessen Doppelsalzen präparieren, kopieren und dann in einer Lösung von 3,3 g Silbernitrat, 31 g Natriumcitrat, 0,06 g Kaliumdichromat in 300 ccm Wasser und 2 ccm starkem Ammonik entwickeln. (Harrison).

Phipson tränkt Papier mit Ferrioxalat, belichtet unter einem Negative und wäscht das unzersetzte Ferrisalz aus. Dann wird das im Lichte entstandene Ferrooxalat mit einer Kaliumhypermanganatlösung oxydiert und darauf das Bild mittels Gallussäure geschwärzt, (wobei das Papier jedenfalls durch die Einwirkung des Kaliumhypermanganats braun werden dürfte!)

Halleur[1]) verwandte Ferrioxalat zur Herstellung photographischer Kopien am lithographischen Stein. Das Bild wurde mittels Oxalsäure geätzt.

Das Ferrioxalat bildet mit Kalium-, Natrium- und Ammoniumoxalat schön krystallisierende Doppelverbindungen, welche sowohl im trockenen Zustande als auch in Lösung lichtempfindlich sind.

Kaliumferrioxalat $Fe(C_2O_4)_3K_3 + 3H_2O$, MG. = 491, smaragdgrüne Krystalle, löslich in Wasser (1 Thl. löst sich bei 17° in 15 Thln.) Eder und Valenta[2]).

Im Sonnenlichte entfärbt sich die grüne Lösung rasch unter Entweichen von CO_2 und Bildung eines schwer löslichen citronengelben Niederschlages von Ferrooxalat.

Kaliumferrioxalat (5—6 Thle.) giebt mit 20%tiger Fixiernatronlösung (100 Thle.) gemischt einen Abschwächer für zu dichte Negative. Die Lösung ist nicht haltbar, kann aber durch Zusatz von saurer Sulfitlauge zum Fixiernatron haltbar gemacht werden.

Natriumferrioxalat $Na_6Fe_2(C_2O_4)_6 + 11H_2O$, MG. = 975,8. Grosse smaragdgrüne luftbeständige Krystalle, welche sich bei 17° C. in 1,69 Thl. Wasser lösen (Eder und Valenta a. a. O.). Wird in der Platinotypie verwendet.

Ammoniumferrioxalat $(NH_4)_3Fe(C_2O_4)_3 + 3H_2O$. Grüne Krystalle, welche sich in der Hitze leicht zersetzen. 1 Thl. des Salzes löst sich bei 17° C. in 2,10 Thln. Wasser (E. u. V.).

Die Lösungen dieser Salze entfärben sich im Lichte unter Bildung der entsprechenden Ferroverbindungen.

Das Natrium- und das Ammoniumdoppelsalz finden Verwendung zur Herstellung lichtempfindlicher Papiere.

Bringt man Mischungen von Natriumferrooxalat und Silberoxalat auf Papier, so erhält man ein direkt kopierendes Silbereisenpapier, bei welchem das Bild besonders kräftig entsteht, wenn Wasserdämpfe auf die Kopien einwirken. (Boivins Simili-platinpapier, siehe auch S. 89).

[1]) Dingl. polyt. Journ. 1863, S. 137.

[2]) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch., Wien 1880, Bd. 82, II. Abthl.

Das Ammoniumdoppelsalz wird von A. Lainer[1]) zur Herstellung der lichtempfindlichen Eisenlösung für Platinpapiere mit kalter Entwicklung empfohlen.

Kobaltioxalat (oxalsaures Kobaltoxyd) $Co_2(C_2O_4)_3$ entsteht beim Auflösen von Kobalthydroxyd in wässeriger Oxalsäurelösung. Die grüne Flüssigkeit ist lichtempfindlich und wurde zur Herstellung haltbarer Kopien empfohlen (siehe S. 142).

Nickeloxalat, NiC_2O_4, MG. = 146,7. Nickeloxalat in wässeriger Lösung giebt mit Kaliumoxalat und Quecksilbernitrat eine klare Flüssigkeit, welche auf Papier aufgetragen nach dem Trocknen dasselbe lichtempfindlich macht. Liesegang[2]).

Bernsteinsäure $C_4H_6O_4 = C_2H_4(COOH)_2$, MG. = 118. Die normale Bernsteinsäure bildet sich bei der trockenen Destillation des Bernsteins und stellt säulenförmige Krystalle dar, welche sich bei 15° C. in der zwanzigfachen Menge Wasser lösen und bei 180° C. schmelzen. Das Silbersalz der Bernsteinsäure ist lichtempfindlich und wurde als Zusatz zu gewissen Kopieremulsionen empfohlen, findet jedoch in der Praxis keine Verwendung.

B. Ungesättigte zweibasische Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

Die Säuren dieser Reihe können als Dicarbonsäuren der Olefine betrachtet werden; sie haben photographisch keine Verwendung.

C. Dreiwerthige zweibasische Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$.

In diese Reihe gehört die Tartronsäure $CH(OH)(COOH)_2$, welche aus Glycerin durch Oxydation desselben mit Kaliumhypermanganat erhalten wird, und die Apfelsäure $C_2H_3(OH)(COOH)_2$, MG. = 134, welche im Pflanzenreiche sehr verbreitet ist und aus unreifen Vogelbeeren dargestellt wird. Weisse zerfliessliche Nadeln, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. Das Ferrisalz der Apfelsäure ist lichtempfindlich, desgleichen das Silbersalz; Versuche das letztere zu Chlorsilberemulsionen zu verwenden, ergaben keine günstigen Resultate.

Das Verhalten des apfelsauren Silbers als Schichte auf Papier bezüglich seiner Lichtempfindlichkeit wurde von Marktanner Turneretscher (a. a. O.) untersucht. Nach diesen Untersuchungen ist derartiges Papier, wenn es mit Ammoniak geräuchert wurde und ein Silberüberschuss zugegen ist, $1/5$ so empfindlich wie Bunsensches Normal-Chlorsilberpapier und giebt braune Kopien.

Von Derivaten der Apfelsäure ist das (alkoholische) Amin, die Asparaginsäure $C_2H_3(NH_2)(COOH)_2$, und das saure Amid derselben, das Asparagin $C_2H_3(NH_2)(CONH_2)(COOH)$, von welchen die erstere ein wichtiges Spaltungsprodukt der Eiweisskörper bei deren Behandlung mit Säuren oder Alkalien darstellt und das letztere häufig im Pflanzenreiche sich vorfindet.

[1]) Photogr. Corresp. 1894, S. 518.
[2]) Photogr. Arch. 1894, S. 84.

D. Vierwerthige zweibasische Säuren.

Die Glieder dieser Reihe haben sowohl die Eigenschaften eines zweiwerthigen Alkohols wie jene einer zweibasischen Säure und enthalten zwei alkoholische Hydroxylgruppen und zwei Carboxylgruppen.

Weinsäure, Oxyäpfelsäure $C_2 H_2(OH)_2 (CO OH)_2$, MG. = 150, existiert in vier Modifikationen (Rechts und Links-Weinsäure, Mesoweinsäure, Traubensäure), welche sich hauptsächlich durch ihr optisches Verhalten (Drehung der Polarisationsebene) von einander unterscheiden.

Die gewöhnliche (Rechts) Weinsäure findet sich im freiem Zustande oder als Salz in verschiedenen Früchten (Weintrauben). Aus dem Traubenmoste scheidet sich bei der Gährung das saure Kalisalz (Weinstein) ab, welches durch Kochen mit Wasser und Kreide und Zusatz von Chlorcalcium in das neutrale Kalksalz übergeführt wird, das man mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure zersetzt. Die Weinsäure bildet grosse farblose monokline Prismen von stark saurem Geschmacke, welche sich in Wasser und Alkohol leicht, in Aether jedoch fast nicht lösen.

Die wässerige Lösung reduziert in der Wärme ammoniakalische Silberlösung. Beim Erhitzen von Weinsäure bildet sich Brenztraubensäure $CH_3—CO—CO OH$ und Brenzweinsäure $CO OH—CH_2—CH(CH_3)—CO OH$. Die Weinsäure hat eine ähnliche Verwendung in der Photographie wie die Citronensäure. Sie dient als Zusatz zum sauren Fixierbade, ferner zum Eisenoxalatentwickler, in welchem sie die Trübung verhindert und schleierwidrig wirkt (auf 100 ccm Eisenvitriollösung werden 0,2 bis 0,5 g Weinsäure zugesetzt).

Gemische von Ferrichlorid, Weinsäure und Gelatine werden nach dem Trocknen unlöslich. Beim Belichten wird Ferrosalz gebildet und die betreffenden Stellen werden wieder löslich. Die unbelichteten Stellen nehmen Druckerschwärze an, die belichteten nicht. Auf diese Eigenschaft gründete Poitevin[1]) ein Verfahren zur Herstellung von photographischem Umdruckpapier.

Eine Lösung von Weinsäure, Ferrichlorid oder -Sulfat und Gelatine in Wasser wurde zur Präparation von Lichtpausepapier vorgeschlagen. Das kopierte Papier wird mit Gallus- oder Gerbsäurelösung entwickelt, wobei schwarze Linien auf weissem Grunde nach dem Waschen resultieren (Tintenkopierprozess)[2]). Weinsäure wird endlich analog der Citronensäure zur Präparation von Barytpapier für Emulsionskopierpapier, um dieses haltbarer zu machen, und als Zusatz zur Emulsion für Aristopapier verwendet.

Die Salze der Weinsäure heissen Tartrate:

Neutrales Kaliumtartrat $C_4 H_4 O_6 K_2 + {}^1/_2 H_2 O$, monokline, wasserlösliche Krystalle.

Saures Kaliumtartrat (Weinstein, Cremor tartari) $C_4H_5O_6K$, MG. = 188, in Wasser schwer lösliche, farblose Krystalle von säuerlichem Geschmacke

---

[1]) Bull. Soc. franç. 1878. Siehe auch Eders Handb. d. Photogr., H. 13, S. 204.
[2]) Eders Handb. d. Photogr. 13. H., S. 234 (1888).

Natriumtartrate: $C_4H_4O_6Na_2 + 2H_2O$ (neutrales) und $C_4H_5O_6Na$ (saures Salz). Das letztere Salz wurde von Brunel zur Herstellung eines Platintonbades zur Tonung von Kopien auf Salz- oder Albuminpapier empfohlen [Natriumplatinchlorür (2 Thl.), Kochsalz (2 Thl.), Natriumbitartrat (1 Thl.), Wasser (1000 Thl.)], während das neutrale Salz ebenso wie das Kaliumtartrat Anwendung bei Herstellung von Chlorsilbergelatineemulsionen für den Auskopierprozess (Aristopapier) findet.

Kaliumnatriumtartrat, (Rochelle- oder Seignettesalz) $C_4H_4O_6KNa + 4H_2O$, MG. = 282, krystallisiert in prachtvollen Säulen, welche sich in Wasser leicht (1 : 1,5) lösen. Es wird als Zusatz zum Entwickler für das sogenannte Nicol'sche Kalitypepapier (siehe S. 261) verwendet, ferner findet es Verwendung bei der Darstellung von Gelatineemulsion für Aristopapier (siehe S. 103).

Silbertartrat (weinsaures Silber) $C_4H_4O_6Ag_2$, MG. = 363,4. Es wird aus kalter Silbernitratlösung als weisser käsiger Niederschlag gefällt, aus heisser Silbernitratlösung (80° C.) scheidet es sich auf Zusatz einer wässerigen Tartratlösung in Form von glänzenden Blättchen ab. Es ist lichtempfindlich, wird beim Kochen mit Wasser zersetzt und löst sich in Ammoniak. Diese Lösung scheidet beim Erhitzen Silber zum Theil als Metallspiegel ab. Silbertartrat giebt auf Papier dem Lichte ausgesetzt rothbraune Töne. Die Empfindlichkeit ist nach Marktanner-Turneretscher (a. a. O.) bei Anwendung der Ammoniakräucherung $^1/_5$—$^1/_4$, ohne dieselbe nur 7 % von jener des Bunsenschen Normal-Chlorsilberpapieres. Das Silbertartrat ist wichtig bei Herstellung von Auskopiergelatineemulsionen, es verleiht den Kopien Brillanz und giebt satte Töne.

Ferritartrat (weinsaures Eisenoxyd) $Fe_2(C_4H_4O_6)_3$, MG. = 566, wird erhalten durch Auflösen von frischgefälltem Ferrihydroxyd in Weinsäurelösung.

Es ist amorph, gelbbraun, in Wasser mit brauner Farbe löslich und bildet mit Kali- oder Ammoniumtartrat Doppelsalze, welche sehr lichtempfindlich sind. Dieselben können ähnlich den citronensauren Eisendoppelsalzen in der Cyanotypie verwendet werden, sind jedoch schwerer löslich als das gebräuchliche Ferriammoniumcitrat und geben wenig haltbare Papiere, weshalb man diesem letzteren Salze trotz seiner etwas geringeren Lichtempfindlichkeit stets den Vorzug giebt. Poitevin verwendete Ferritartrat zur Herstellung von photographischem Umdruckpapier (siehe oben).

E. Fünf- und sechswerthige zweibasische Säuren.

Hierher gehören die fünfwerthigen Trioxyglutarsäuren: $C_3H_3(OH)_3(COOH)_2$, die sechswerthigen Säuren: Dioxyweinsäure $C_2(OH)_4(COOH)_2$, Zuckersäure, Schleimsäure, Nor-Isozuckersäure $C_4H_4(OH)_4(COOH)_2$ u. s. w.

Dieselben entstehen zumeist bei der Oxydation der Zuckerarten und haben photographisch ebenso wenig Bedeutung als die folgende Gruppe der zweibasischen Ketonsäuren, deren Repräsentant die Mesoxalsäure $CO(COOH)_2 + H_2O$ aus Glycerin durch vorsichtige Oxydation entsteht.

Die sechswerthige und zweibasische Zuckersäure (Hydroxalsäure) $C_4 H_4 (OH)_4 (CO OH)_2$ bildet sich bei vorsichtiger Oxydation von Zucker mit Salpetersäure und stellt eine gummiartige zerfliessliche Masse dar, welche neutrale und saure Salze bildet, von denen die ersteren hygroskopisch, die letzteren schwer löslich sind.

Calciumhydroxalat und Bariumhydroxalat: $C_4H_4(OH)_4(COO)_2$ Ca (Ba) geben mit salzsaurem Hydroxylamin Entwickler, welche aber praktisch bisher keine Anwendung gefunden haben.

Einen solchen Entwickler erhält man, wenn man Bariumhydroxalat (50), Kaliumbromid (1), salzsaures Hydroxylamin (1) in Wasser (950 Thle.) löst. Das Calciumhydroxalat wurde auch als Zusatz zum Hydrochinonentwickler empfohlen[1]).

Drei- bis sechsbasische Säuren.

Die dreibasischen Säuren bilden analog der Phosphorsäure 3 Reihen von Salzen (primäre, secundäre und tertiäre). Es existieren dreiwerthige dreibasische Säuren und vier-, fünf- und sechsbasische Säuren. Die ersteren sind reine Säuren, die letzteren Alkoholsäuren.

Eine ungesättigte dreiwerthige dreibasische Säure ist die Aconitsäure $C_3 H_3 \cdot (CO OH)_3$, welche aus der Citronensäure durch Erhitzen entsteht.

Citronensäure $C_6 H_8 O_7 + H_2 O$, MG. = 210 ist eine vierwerthige dreibasische Säure. Diese Säure, welcher die Constitutionsformel $C_3 H_4 (OH) (CO OH)_3$ zukommt, findet sich in der Natur in vielen Früchten: Citronen, Orangen, Preisselbeeren u. A. Man stellt sie aus dem Safte von Citronen dadurch her, dass man denselben kochend mit Kalk fällt, das Calciumcitrat sammelt, wäscht und mit Schwefelsäure zerlegt. Die Citronensäure haltende Flüssigkeit wird schliesslich eingedampft und krystallisieren gelassen.

Citronensäure bildet farblose Krystalle von stark saurem Geschmacke, welche sich in Wasser sehr leicht lösen (1 Thl. Citronensäure erfordert 0,75 Thl. kalten und 0,5 Thl. heissen Wassers zur Lösung). In Alkohol ist Citronensäure gleichfalls, wenn auch etwas schwerer löslich (1 Thl. erfordert 1,15 Thl. 80 %igen und 1,32 Thl. absoluten Alkohols bei 15° C.), ferner lösen 100 Thl. Aether 9,1 Thl. Citronensäure, was von Wichtigkeit bei Herstellung von Chlorsilberkollodionemulsionen (für den Auskopierprozess) ist.

In wässeriger Lösung zersetzt sich die Citronensäure unter dem Einflusse des Lichtes. Diese Zersetzung soll aber nach Hugo de Vries[2]) nur bei Luftzutritt stattfinden, was auch für einige andere organische Säuren, z. B. Aepfel-, Weinsäure und Oxalsäure gilt.

Weinsäure und Citronensäure werden in wässeriger Lösung im Lichte bei Gegenwart von Uranoxyd unter CO_2-Entwicklung zersetzt, wobei Aceton entsteht. W. Lechamp[3]).

---

[1]) Hertzka, Photogr. Chem. 1896, S. 549.
[2]) Chem. Centralbl. 1885, S. 219.
[3]) Liebig's Ann. Bd. 278. S. 373—74.

Chlor in eine verdünnte Lösung von Citronensäure geleitet, erzeugt, wenn das Sonnenlicht auf die Flüssigkeit einwirkt Perchloraceton $C_3 Cl_6 O$.

Die Citronensäure des Handels enthält häufig Spuren von Schwefelsäure, Gyps und Weinsäure. Schwefelsäure resp. Gyps lässt sich leicht durch Ansäuern der Citronensäurelösung mit Salzsäure und Zusetzen von etwas Chlorbariumlösung (weisser Niederschlag von $Ba SO_4$, in Säuren unlöslich) nachweisen. Die Gegenwart von Weinsäure lässt sich nach Crismer in folgender Weise nachweisen: Man mischt die gepulverte Citronensäure mit dem gleichen Gewichte einer 20%igen Molybdänsäurelösung, worauf man einige Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung zusetzt und am Wasserbade unter Umschütteln 2 Minuten erwärmt. Reine Citronensäure giebt eine gelbe Färbung, während bei Gegenwart selbst nur sehr geringer Mengen Weinsäure eine blaue Färbung auftritt.

Zuweilen enthält die käufliche Citronensäure Oxalsäure; eine derartige Verfälschung lässt sich durch Zusatz einiger Tropfen Chlorcalciumlösung zur Auflösung der zu prüfenden Citronensäure erkennen. Bei Gegenwart von Oxalsäure entsteht in der Kälte eine Trübung oder ein Niederschlag.

Die Citronensäure findet Verwendung bei Herstellung von Kollodion- und Gelatineemulsionen für den Auskopierprozess (Chlorocitratemulsion). Sie dient zur Präparation der Rückseite resp. der Barytschichte des die Unterlage der Schichte von Kollodion- oder Aristopapier bildenden Barytpapieres, wodurch haltbarere Kopierpapiere erzielt werden, als Zusatz zum Silberbad bei Herstellung von haltbar gesilbertem Albumin- resp. Salz- oder Harzpapier u. s. w. Als Zusatz zur Ferrosulfatlösung des Oxalatentwicklers dient sie, um diese haltbarer zu machen, ferner wird sie als Verzögerer im Entwicklungs- und Verstärkungsprozesse verwendet z. B. bei sauren Entwicklern für Auskopierpapiere.[1])

Salze der Citronensäure.

Die Citronensäure bildet als dreibasische Säure drei Reihen von Salzen. Diese Salze (Citrate) sind zumeist unlöslich oder schwer löslich in Wasser. Eine Ausnahme machen die Alkalicitrate. Die unlöslichen Salze geben häufig mit citronensauren Alkalien lösliche Doppelsalze. Die löslichen Salze bleiben mit Chlorcalciumlösung versetzt in der Kälte klar; beim Erhitzen scheidet sich Calciumcitrat als weisser Niederschlag, welcher in heissem Wasser fast unlöslich, in kaltem etwas löslich ist, ab. Mit Bleizuckerlösung wird ein weisser, in Ammoniak löslicher Niederschlag, mit Silbernitrat ein flockiger weisser Niederschlag (Silbercitrat) erhalten.

Kaliumcitrat $K_3 C_6 H_5 O_7 + 2 H_2 O$, MG. = 342. Zerfliessliche nadelförmige Krystalle, welche sich in Wasser leicht, in Alkohol sehr wenig lösen. Es wird bei Herstellung von Aristopapier resp. Chlorsilbergelatineemulsionen verwendet.

Natriumcitrat $Na_3 C_6 H_5 O_7 + 5 \cdot 5 H_2 O$, MG. = 357. Grosse farblose Krystalle, welche in Wasser leicht löslich sind und sich nur wenig

[1]) Siehe: Valenta, Photogr. Corr. 1892, S. 125 u. f.

in Alkohol lösen. Wird zur Vorpräparation von Salzpapier, (Arrowrootpapier) verwendet, z. B. Natriumcitrat 10 g, Gelatine 1 g, Chlornatrium 2—3 g, Chlorammonium 6 g, Wasser 480 ccm (Abney[1]), ferner zur Darstellung von Gelatinechlorocitratemulsion, als Zusatz zu Goldtonbädern (Hartwich[2]) und als Verzögerer in alkalischen Entwicklern.

Ammoniumcitrat $(NH_4)_2 C_6 H_6 O_7$, MG.=226, leicht zerfliessliche Nadeln, in Wasser und Alkohol leicht löslich, wird bei Herstellung von Chlorocitratkollodionemulsionen und als Verzögerer im Pyrogallol-Ammoniakentwickler verwendet.

Silbercitrat $Ag_3 C_6 H_5 O_7$, MG.=512,1, wird als weisser Niederschlag erhalten, wenn man zu einer Silbercitratlösung eine Lösung von Alkalicitrat setzt. In Ammoniak leicht löslich, desgleichen in Fixirnatronlösung. Entsteht auch, wenn man zu einer Silbernitratlösung freie Citronensäure giebt. Im Lichte färbt es sich braunroth; Papier mit Silbercitratpräparation ist lichtempfindlicher als solches mit Silbernitrat (Hartwich), was auch Marktanner-Turneretscher (a. a. O.) fand. Nach dem letzteren ist geräuchertes derartiges Papier mit Silberüberschuss $^1/_5$—$^1/_6$ so empfindlich als Bunsensches Normal-Chlorsilberpapier. Silbercitrat färbt sich im Lichte ziegelroth und damit präpariertes Papier hält sich im Dunkeln aufbewahrt gut, deshalb und weil es den Bildern Kraft ertheilt, verwendet man es zur Herstellung haltbarer Silberkopierpapiere (Salz-, Albuminpapier, Emulsionskopierpapiere u. A.).

Urancitrat, wird durch Auflösen von Urancarbonat in Citronensäure und Fällen mit viel Alkohol in Form eines gelblichen, bitterschmeckenden, geruchlosen Pulvers erhalten, welches sich in Wasser leicht, in Alkohol nicht löst.

Wird Uranoxydammoniak in Citronensäure aufgelöst und diese Lösung mit etwas Aurichlorid und Stärkekleister versetzt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche zur Herstellung von Kontaktdrucken als Präparationslösung verwendet werden kann, fixiert wird durch Auswaschen (Liesegang).

Ferrocitrat (citronensaures Eisenoxydul) $Fe C_6 H_6 O_7 + H_2 O$, MG.=264, entsteht beim Behandeln von Eisenfeilpulver mit Citronensäure bei Abschluss der Luft und bildet ein weisses krystallinisches Pulver, welches sich in Wasser, Essigsäure und Citronensäure nicht löst.

Ferricitrat $Fe(C_6 H_5 O_7) + 1 \cdot 5 H_2 O$, MG.=272, wird dargestellt durch Auflösen von frisch gefälltem Ferrioxydhydrat in warmer Citronensäurelösung und Eindampfen der Lösung. Es wird durch Eintrocknenlassen der konzentrierten Lösung auf Porzellan in Form rothbrauner Blättchen erhalten. Die Lösung des Salzes erleidet ebenso wie das trockene Präparat im Lichte eine Zersetzung, wobei es zu Ferrosalz reduziert wird und es wurde diese Eigenschaft bereits von Herschel (1842) zur Herstellung von Lichtbildern verwendet. Die von Garnier und Salmon[3]) im Jahre 1858 endeckte Eigenschaft des Ferricitrates im Lichte

[1]) Instruktion in Photogr. 1884. S. 204.
[2]) Journ. of Photogr. Soc. of London 1858.
[3]) Eder's Handb. f. Photogr. XIII. Heft S. 202.

nicht nur eine geringere Löslichkeit anzunehmen, sondern auch seine Klebrigkeit und seine hygroskopischen Eigenschaften zu verlieren, bildet die Grundlage des sogenannten Einstaubverfahrens. Zur Ausführung dieses Verfahrens wurde Papier mit einer konzentrierten Lösung von Ferricitrat präpariert, getrocknet unter einem Positiv belichtet, mit einem trockenen Pigmentpulver eingestaubt und gewaschen.

Obernetter[1]) verwendete eine Präparationsflüssigkeit bestehend aus Ferricitrat 10 Thl., Citronensäure 5 Thl., Ferrichlorid (konz. Lösung) 2 Thl., Wasser 100 Thl. (kochend). Glasplatten übergiessen, horizontal trocknen lassen, kopieren, einstauben mit Graphit oder Eisenoxyd mittels Pinsel, übergiessen mit Kollodion, Waschen u. s. w.

Eine häufigere Anwendung findet das Ammoniumdoppelsalz dieser Verbindung das Ferriammoniumcitrat, welches unter dem Namen citronensaures Eisenoxyd-Ammoniak in Form dünner schuppenartiger Blättchen in den Handel kommt.

Das Ferriammoniumcitrat wird durch Auflösen von Ferrihydroxyd in konzentrierter heisser Citronensäurelösung, Zusetzen von entsprechenden Mengen Citronensäure und Ammoniak zur Lösung und Eintrocknen lassen dargestellt. Es existieren nach Rother die drei Salze: $FeC_6H_5O_7 \cdot (NH_4)_3C_6H_5O_7$, $FeC_6H_5O_7 \cdot (NH_4)_2C_6H_6O_7$ und $FeC_6H_5O_7 \cdot NH_4C_6H_7O_7$, ferner ein krystallinisches Salz von ziemlich komplizierter Zusammensetzung (Schuchardt).

Im Handel erscheint ein braunes und ein grünes Salz, von denen das erstere gewöhnlich zu photographischen Zwecken Verwendung findet, während das grüne medizinischen Zwecken dient. Valenta fand die Zusammensetzung dieser Salze keiner der von Rother aufgestellten Formeln entsprechend, sondern war das von ihm untersuchte braune Salz ein basisches Salz von der Zusammensetzung $4FeC_6H_5O_7 \cdot 3(NH_4)_3C_6H_5O_7 \cdot 3Fe(OH)_3$ und das grüne Präparat ein Gemenge von Ferricitrat und Ferriammoniumcitrat der Formel $5FeC_6H_5O_7 \cdot 2(NH_4)_3C_6H_5O_7 \cdot (NH)_4C_6H_7O_7 + 2H_2O$ entsprechend.[2]) Beide Salze finden in den Lichtpauseverfahren Verwendung.

Papier mit Ferriammoniumcitratlösung präpariert giebt nach dem Trocknen unter einem Negative belichtet ein kaum sichtbares Bild, indem an den belichteten Stellen das Ferrisalz zu Ferrosalz reduziert wird. Dieses Bild lässt sich auf mehrere Arten sichtbar machen und es beruhen hierauf verschiedene Kopierverfahren unter denen die Cyanotypie oder das Eisenblaudruckverfahren das verbreitetste ist.

Zur Ausführung dieses Verfahrens bedient man sich eines mit Gemischen von Ferriammoniumcitrat und Ferricyankalium präparierten Papieres. Dieses „Cyanotyppapier" wird folgendermassen hergestellt:

1. Man bereitet sich entweder eine Lösung von 10 Thl. braunem, citronensaurem Eisenoxydammoniak in 40 Thl. Wasser und mischt mit einer Lösung von 8 Thl. rothem Blutlaugensalz (Ferricyankalium) in 40 Thl. Wasser oder: man löst 10 Thl. oxalsaures Eisenoxydammoniak in 40 Thl. Wasser, andererseits 10 Thl. rothes Blutlaugensalz in 40 Thl. Wasser und mischt die filtrierten Lösungen zu gleichen Theilen. 2. Man

[1]) Eder's Handbuch f. Photogr. XIII. Heft S. 204.
[2]) Valenta, Photogr. Corresp. 1897, S. 77.

löst 12,5 g grünes Ferriammoniumcitrat in 50 ccm Wasser und vermischt mit einer Lösung von 8,8 g rothem Blutlaugensalz in 50 ccm Wasser. Valenta[1]).

Das zu präparierende Rohpapier (Zeichenpapier) wird mittels eines breiten Borstenpinsels mit der Präparationsflüssigkeit gestrichen; mit einem Egalisierpinsel (Vertreiber) werden die Striche ausgeglichen und das Papier wird auf Schnüren aufgehangen trocknen gelassen. Die Kopien auf Cyanotypapier werden mit Wasser fixiert. Die Linien erscheinen rein weiss auf dunkelblauem Grunde, wenn unter einer Zeichnung kopiert wurde. Durch Eintauchen in verdünnte Salzsäure, 1:20, werden die Kopien intensiver blau gefärbt.

Das blaue Bild der Cyanotypien lässt sich durch Behandeln mit Gerbsäure in ein schwärzliches überführen, wenn man die Kopie in einer Tanninlösung (3 %ig) badet und dann während 1 Minute mit $2\frac{1}{2}$ %iger Sodalösung behandelt. Janneway[2]). Braune Töne erhält man durch Entfärben des Bildes mit Ammoniak (1:9) und Einlegen in ein Tanninbad (1:50), worin die Kopien 12 Stunden verbleiben[3]).

Ammoniumferricitrat findet Verwendung im Pelletschen Gummieisenprozess. Zur Durchführung dieses Verfahrens wird am besten folgender Weg eingeschlagen:

20 ccm einer 20 %igen Gummilösung werden mit 8 ccm Ferriammoniumcitratlösung (1:2) und 5 ccm Eisenchloridlösung (1:2) vermengt; diese Flüssigkeit wird mittels eines breiten Pinsels auf gut geleimtes Papier aufgetragen und das Papier in Dunkeln trocknen gelassen. Man belichtet unter einem Positiv oder unter einer Zeichnung und entwickelt mit einer 20 %igen Lösung von Ferrocyankalium, dann wird mit Wasser abgespült, mit verdünnter Salzsäure (1:10) geschönt und nach dem Waschen getrocknet. Man erhält ein tiefblaues Positiv.

Sehr lichtechte braune Bilder liefert das Verfahren von Arndt und Troost in Frankfurt a. M., welches ebenfalls hierher gehört. Die Genannten stellen ihr Sepia-Blitzlichtpausepapier[4]) in der Weise her, dass bei der Präparation der Schichte Ferrisalze und Silbersalze gemischt werden, welche Mischungen haltbarer sind als Silbersalze allein.

Im Lichte wird dann das Ferrisalz reduziert und schlägt Silber nieder.

Das sämmtliche Material sammt dem Rohpapier darf kein Chlor enthalten, auch Holzstoff soll im Papier nicht vorhanden sein. Als Präparationsflüssigkeit zur Erzeugung der lichtempfindlichen Schichte dient eine Lösung von Silbernitrat, Ferriammoniumcitrat, Weinsäure und etwas Gelatine. Die Tiefe des Tones der Bilder wird durch die Menge des Eisensalzes bestimmt.

Die Bedingungen, unter welchen mit diesen Materialien gute Resultate erhalten werden, sind folgende:

Man löst in einem Liter destilierten Wasser 80—100 g Ferriammoniumcitrat, 10—20 g Silbernitrat, 15—20 g Weinsäure und 10—15 g Gelatine. Mit dieser Flüssigkeit wird das betreffende Rohpapier präpariert und hält sich dann mehrere Monate lange unverändert. Am Lichte werden die Bildstellen gelblich gefärbt und nehmen beim Waschen in Wasser die eigenthümliche braune Farbe an.

Es wird empfohlen vor dem Waschen durch eine sehr verdünnte Fixirnatronlösung zu ziehen und rasch auszuwässern, wodurch die Farbe der Lichtpausen verbessert wird.

---

[1]) Photogr. Corresp. 1897, siehe auch Eders Jahrbuch f. Photogr. f. 1898, Seite 448.
[2]) Phot. News Alman. 1892. S. 220.
[3]) Monit. de la Photogr. 1888. p. 8.
[4]) Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1896. S. 526.

Lässt man auf das bei der Belichtung von mit Ferriammoniumcitratlösung präparariertem Papier unter einem Negative entstandene, fast unsichtbare Lichtbild eine mit Soda neutralisierte Goldchloridlösung einwirken, so wird an den belichteten Stellen durch das entstandene Ferrosalz Gold reduziert und niedergeschlagen. Man erhält ein braunes Bild. Dieses Verfahren wurde Chrysotypie[1]) genannt.

Monckhoven[2]) beschrieb 1878 ein „Pigmentverfahren mit Ferriammoniumcitrat", nach welchem Pigmentpapier mit einer Lösung des Salzes präpariert, getrocknet, belichtet und statt mit Wasser mit Kaliumdichromat- oder Sublimatlösung entwickelt wurde.

Cyanverbindungen.

Eines der einfachsten organischen Radikale ist das Cyan $CN = Cy$, MG. = 26. Es ist ein einwerthiges Radikal, in dem die 3 Verbindungseinheiten des Stickstoffes mit denen des Kohlenstoffes gesättigt sind.

Das Cyan verhält sich in vieler Beziehung ähnlich wie ein Halogen. Seine Wasserstoffverbindung, der Cyanwasserstoff, ist eine dem Chlorwasserstoff in vielen Beziehungen sehr ähnliche Säure. Das Radikal Cyan vermag mit den Halogenen, mit Hydroxyl, mit Sulfhydryl (H S), mit Amid in Verbindung zu treten; von diesen Verbindungen leiten sich durch Eintritt von Alkoholradikalen an Stelle von H zahlreiche andere ab. Ausserdem existieren zu den meisten dieser Verbindungen polymere Modifikationen. So entsteht aus Quecksilbercyanid beim Erhitzen neben Cyan noch Paracyan $(CN)x$, welches ein amorphes braunes Pulver bildet, das bei stärkerem Erhitzen in Cyan übergeht.

Das freie Cyan $C_2N_2 \left(\begin{array}{l} C \equiv N \\ | \\ C \equiv N \end{array}\right)$, MG. = 52, ist ein Gas von blausäureähnlichem Geruche; es ist farblos, giftig und verbrennt mit purpurfarbener Flamme zu CO_2 und N.

Cyanwasserstoff (Blausäure) HCN, MG. = 27, wird aus Cyanmetallen durch stärkere Säuren freigemacht und auch durch Destillation von Ferrocyankalium mit verdünnter Schwefelsäure erhalten.

Cyanwasserstoff bildet im reinen Zustande eine farblose Flüssigkeit, welche bei — 15 °C. erstarrt und bei + 26,5 °C. siedet. Sie ist in Wasser löslich und riecht intensiv nach bitteren Mandeln. Die Blausäure ist eines der heftigsten Gifte und eine einbasische Säure; ihre Salze werden schon durch Kohlensäure zerlegt.

Kaliumcyanid (Cyankalium) KCN, MG. = 65, spielt in der Photographie insofern eine wichtige Rolle als es in wässeriger Lösung ein sehr gutes Lösungsmittel für Silberhalogenverbindungen darstellt.

Kaliumcyanid wird dargestellt, indem man gelbes Blutlaugensalz (Kaliumferrocyanid) für sich oder mit Pottasche erhitzt. Im ersteren Falle erfolgt die Zerlegung nach der Gleichung:

---

[1]) Von Herschel 1842 beschrieben.

[2]) Photogr. Corresp. 1878. S. 137.

$$K_4 Fe(CN)_6 = 4 KCN + Fe + 2 C + N_2.$$

Die Ausbeute ist zwar eine grössere, wenn man das Ferrocyankalium mit Pottasche mischt, indem dann das Fe durch K ersetzt wird, aber es entsteht neben KCN noch cyansaures Kalium (Kaliumcyanat) KCNO. Man kann die Entstehung dieses Körpers auf ein Minimum reduzieren, wenn man das zu erhitzende Gemenge mit Steinkohlentheer oder dgl. vor dem Erhitzen zu einem dicken Brei formt.

Ein anderer Weg zur Darstellung von Cyankalium besteht darin, erst Rhodanammonium (siehe dieses) darzustellen und dasselbe in Cyankalium überzuführen. Ein neues derartiges Verfahren ist jenes von J. Raschen, B. H. Davidson und J. Brock[1]).

Nach diesem Verfahren wird in einem geschlossenen Gefässe CS_2, NH_3 und Kalkmilch erhitzt; der Kalk wird schliesslich mit CO_2 gefällt und das durch Eindampfen der Lösung erhaltene trockene Rhodanid mit gebranntem Kalk und Kohle gemischt und unter Umrühren schnell und heftig erhitzt. Man lässt bei Luftabschluss abkühlen, laugt mit Wasser aus, fällt die gelösten Calciumverbindungen mit Kaliumcarbonat und dampft die filtrierte Lösung ein.

Zur Herstellung von Cyankalium aus Rhodankalium empfiehlt H. Lüttke[2]) die Entschwefelung mittels Zinkstaub durchzuführen. Er verwendet auf 17 kg Rhodankalium 65 kg Zinkstaub; eine Beigabe von 1—2% Aetzkali fördert den Verlauf der Reaktion.

Cyankalium ist ein farbloses zerfliessliches, in Alkohol weniger, jedoch sehr leicht in Wasser lösliches Salz. Sowohl das Salz als auch die wässerige Lösung riechen sehr stark nach Blausäure und sind ausserordentlich giftig, weshalb die grösste Vorsicht beim Arbeiten mit Cyankalium geboten erscheint. Als Gegenmittel bei Vergiftungen werden sehr verdünnte Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd, ferner $^1/_3$—$^1/_2$%ige Lösungen von Kaliumhypermanganat, sowie Kobaltnitrat (Dr. J. Antal)[3]) angewendet.

Cyankalium kommt entweder in Stücken oder in Stangenform in den Handel. Es ist in wässeriger Lösung nicht lange haltbar, indem es sich unter Bildung von Ammoniak und Kaliumformiat zersetzt.

Das Cyankalium des Handels ist häufig durch einen ziemlichen Gehalt von Kaliumcyanat und -Carbonat verunreinigt, woduıch seine Wirkung sehr beeinträchtigt wird. Ein Gehalt an Cyanat lässt sich durch das beim Versetzen einer kochenden wässerigen Lösung mit etwas Aetzkali auftretende Ammoniak erkennen. Cyankalium bildet mit vielen Metallen Doppelsalze, welche leicht löslich sind, darauf beruht seine Wirkung als Fixiermittel für Silberhaloidsalze. Die Löslichkeit von Chlor-, Brom- und Jodsilber in Cyankalium ist eine sehr verschiedene. Nach E. Valenta[4]) nimmt eine Lösung von 5 Thln. Cyankalium in 100 Thln. Wasser 2,75 Thle. Chlorsilber, 6,55 Thle. Bromsilber und 8,23 Thle. Jodsilber bei 25° C. auf; es ist also besonders für Jodsilber (nasses Kollodionverfahren) ein vorzügliches Fixiermittel und wird auch heute noch in der Praxis vielfach verwendet, während das Natrium- und Ammoniumsalz keine Verwendung gefunden haben.

Die Umsetzung des Cyankaliums mit Halogensilber findet nach folgender Gleichung statt:

---

[1]) Chem. Ind. 14. Bd. 1895, S. 46.
[2]) D. R. P. Nr. 89602.
[3]) Brit. Journ. of. Photogr. 1894.
[4]) Siehe Tabelle, S. 101.

$$2\,KCN + Ag(Cl, Br, J) = K(Cl, Br, J) + AgCN \cdot KCN,$$

jedoch wird bei diesem Prozesse der beim Fixieren des Bildes mit Cyankalium vor sich geht, wenn die Luft Zutritt hat, auch das Silberbild etwas angegriffen:

$$2\,Ag + 4\,KCN + O + H_2O = 2\,(AgCN \cdot KCN) + 2\,KOH.$$

Während Silber, Gold und Cadmium sich in Cyankalium nur bei Luftzutritt lösen, werden Zink, Eisen und Nickel, auch ohne dass die Gegenwart von Sauerstoff nöthig ist, unter Wasserstoffentwicklung aufgelöst.

Die nicht unbedeutende Löslichkeit des Silbers in Cyankalium ist Ursache, dass beim Fixieren mit demselben im nassen Verfahren weit klarere Negative erhalten werden als mit Fixiernatron.

Cyankaliumlösungen von grösserer Konzentration wirken also an und für sich abschwächend. In der Autotypie, wo es sich darum handelt, gut gedeckte Negative mit glasklaren Lichtern herzustellen, leistet eine ca. 4%ige Cyankaliumlösung, welcher man einige Tropfen einer 1%igen Jod-Jodkaliumlösung zugesetzt hat, sehr gute Dienste (Jodcyanabschwächung). Dieser Abschwächer wirkt in der Weise, dass das beim Zusetzen der Jodlösung zum Cyankalium entstandene Jodcyan CNJ auf das Silber des Bildes einwirkt, wobei Jodsilber entsteht, welches sofort vom Cyankalium aufgenommen wird. In ähnlicher Weise wirkt eine Cyankaliumlösung, welche mit etwas Bromwasser versetzt wurde.

Ammoniumcyanid (Cyanammonium) $NH_4 \cdot CN$, MG. = 44, weisse zerfliessliche Masse.

Quecksilbercyanid (Cyanquecksilber) $Hg(CN)_2$, MG. = 251,8, bildet farblose luftbeständige, in Wasser leicht lösliche Krystalle (1 Thl. löst sich in 12,8 Thln. Wasser bei 15° C.) und ist ausserordentlich giftig. Beim Erhitzen zerfällt es unter Abscheidung von Paracyan in Cyan und Quecksilber.

Silbercyanid (Cyansilber) $AgCN$, MG. = 133,7, entsteht als weisser käsiger Niederschlag, wenn zu einer Silbersalzlösung tropfenweise Cyankaliumlösung gegeben wird. Der Niederschlag löst sich leicht im Ueberschusse von Cyankalium. Das Cyansilber ist in seinem Verhalten dem Chlorsilber sehr ähnlich.

Das Cyansilber resp. dessen Lösung im überschüssigen Cyankalium, welche das Doppelsalz: $KCN \cdot AgCN$ (siehe oben) enthält, wird zur galvanischen Versilberung verwendet. In der Photographie dient es zum Schwärzen von mit Quecksilber verstärkten Negativen (siehe S. 119 und 121).

Nickelcyanür $Ni(CN)_2$, MG. = 110,7, wird aus Nickelsalzlösungen durch Cyankalium als apfelgrüner Niederschlag gefällt, welcher im Ueberschusse des Fällungsmittels unter Bildung von Kaliumnickelcyanür $Ni(CN)_2 \cdot 2\,KCN + H_2O$ löslich ist. Es findet Verwendung in der Galvanostegie.

Aurocyanid (Goldcyanür) $AuCN$, MG. = 222,7, bildet sich, wenn Auricyanid zu einer heissen konzentrierten Cyankaliumlösung gegeben wird, als gelber krystallinischer, in Wasser, Alkohol und Aether

unlöslicher Niederschlag, welcher sich in einem Ueberschusse von heisser Cyankaliumlösung unter Bildung von Kaliumaurocyanid $KAu(CN)_2$ auflöst. Dieses Salz, welches farblose Krystalle darstellt, die sich in 0,5 Thle. heissem und in 7—8 Thle. Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen, wird zur galvanischen Vergoldung von Metallen verwendet.

Auricyanid (Goldcyanid) $Au(CN)_3$, MG. = 274,7. Wenn man eine Lösung von Cyankalium in der Kälte mit Aurichlorid versetzt, erhält man farblose tafelförmige Krystalle von Kaliumauricyanid $KAu(CN)_4 + 3 H_2O$. Dieses Salz ist in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich. Die wässerige Lösung giebt mit Silbernitrat einen weissen käsigen Niederschlag von Silbergoldcyanid $AgAu(CN)_4$, welcher im Lichte zersetzt wird und sich in Ammoniak löst. Durch Zersetzen dieses Doppelsalzes mit unzureichenden Mengen von Salzsäure und Eindampfen im Vakuum werden grosse tafelförmige Krystalle von Auricyan-Cyanwasserstoff $Au(CN)_3 \cdot HCN + 3 H_2O$ erhalten, welche sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen und mit Quecksilbernitrat, Cyanquecksilber und Aurocyanid geben. Kaliumauricyanid wird zu Zwecken der Vergoldung verwendet.

Die Doppelverbindungen von Platinocyanid (Platincyanür) $Pt(CN)_2$ mit Kalium-, Calcium-, und mit Bariumcyanid bilden gelbe, verschieden fluoreszierende Krystalle, welche sich durch die Eigenschaft beim Auftreffen der Röntgen-Strahlen lebhaft zu leuchten auszeichnen und deshalb zur Herstellung von Verstärkungsschirmen für die Zwecke der Röntgenphotographie Verwendung finden. Insbesondere ist es das Bariumplatincyanür $Ba(CN)_2 \cdot Pt(CN)_2 + 4 H_2O$, welches sich zum genannten Zwecke sehr gut eignet. Dieses Salz, welches dadurch eine gewisse Wichtigkeit erlangt hat, wird durch Lösen von Platinchlorür in erhitzter Bariumcyanidlösung und Eindampfen der Lösung in Form von gelben Prismen, welche grüngelb fluoreszieren, erhalten. Es verliert bei 100°C. zwei H_2O und bei 150°C. den Rest an Krystallwasser, wobei es weiss und gelbbläulich fluoreszierend wird. Mit dem Kaliumsalz giebt es ein prächtig fluoreszierendes gelbes Doppelsalz.

Im Handel kommen sowohl Leuchtschirme, als auch Verstärkungsschirme für Röntgenstrahlen vor, welche zumeist aus Kartonblättern bestehen, deren Oberfläche einseitig durch Bestreichen mit Zaponlack (siehe S. 289) und Aufsieben von möglichst fein krystallisiertem Doppelsalz (Calcium-, Bariumplatincyanür oder Gemische beider) auf die noch feuchte Fläche mit einer gleichmässigen Schichte des betreffenden Platinpräparates versehen wurde. Sehr gute derartige Schirme werden von Kahlbaum in Berlin erzeugt.

Durch Zersetzen des Quecksilberplatincyanüres $Hg_2Pt(CN)_4$ mit Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung erhält man die Platincyanwasserstoffsäure $H_2Pt(CN)_4$, welche in wässeriger Lösung stark sauer reagiert und Carbonate zersetzt. Die alkoholische Lösung dieser Säure hinterlässt beim Verdampfen auf Glas metallisches Platin in Form eines schönen Metallspiegels.

Die Cyanide gehen durch Aufnahme von Sauerstoff in Cyanate (cyansaure Salze) über:

$$KCN + O = KCNO.$$

Die Cyansäure $HCNO$, MG. = 33, kann aus ihren Salzen nicht abgeschieden werden, da sie im Momente des Entstehens in Ammoniak und Kohlendioxyd zerfällt:

$$HCNO + H_2O = NH_3 + CO_2.$$

Das Ammoniumcyanat $(NH_4)CNO$ verwandelt sich, wenn es in wässeriger Lösung erhitzt wird, sofort in den isomeren Harnstoff (Synthese des Harnstoffes).

Ausser den bereits erwähnten wasserlöslichen Doppelcyaniden, welche Cyankalium mit Metallsalzen zu bilden vermag und welche durch verdünnte Mineralsäuren wieder gespalten werden, indem sich das unlösliche Metallcyanid ausscheidet und Cyanwasserstoff frei wird, existieren Doppelverbindungen, welche sich wie die Salze eigenthümlicher Säuren verhalten. Hierher gehören das Ferro- und Ferricyankalium, aus welchen man durch Säuren die Ferrocyanwasserstoffsäure $H_4Fe(CN)_6$ resp. Ferricyanwasserstoffsäure $H_3Fe(CN)_6$ erhält.

Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz, blausaures Kali) $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$, MG. = 422, wird im Grossen durch Erhitzen stickstoffhältiger organischer Stoffe (Haare, Klauen, Hornspäne, Blutabfälle u. dgl.) mit Pottasche unter Zusatz von Eisenabfällen gewonnen.

Die Schmelze enthält Cyankalium und Kaliumferrisulfid, welche beim Auslaugen nach der Gleichung:

$$13 KCN + Fe_2S_3 = 2K_4Fe(CN)_6 + 2K_2S + KCNS$$

umgesetzt werden.

Häufig wird die Darstellung von Blutlaugensalz in der Weise durchgeführt, dass man die stickstoffhältigen Abfälle mit Pottasche erhitzt und das entstandene Kaliumcyanid nach dem Auslaugen der Schmelze mit Wasser durch Zusatz von Ferrocarbonat in Blutlaugensalz umwandelt:

$$6KCN + FeCO_3 = K_4Fe(CN)_6 + K_2CO_3.$$

Das Kaliumferrocyanid bildet grosse citronengelbe, luftbeständige, monokline Tafeln, es ist in Wasser leicht löslich (1 Thl. des Salzes erfordert 4 Thle. Wasser von 15°C. oder 2 Thle. siedendes Wasser zur Lösung).

In Alkohol, Aether, sowie in ätherischen und fetten Oelen ist es unlöslich. Die wässerige Lösung ist lichtempfindlich, indem sie durch Sonnenlicht zersetzt wird, wobei sich Berlinerblau abscheidet. Ueber 100° C. erhitzt, verliert das Kaliumferrocyanid sein Krystallwasser.

Das käufliche Salz enthält häufig ziemliche Mengen von Sulfat; in diesem Falle giebt seine Lösung mit Bariumchlorid versetzt einen weissen Niederschlag, welcher sich in Salzsäure oder viel siedendem Wasser nicht vollkommen löst, sondern einen in Säure unlöslichen Rückstand von Bariumsulfat hinterlässt.

Mit Metallsalzen giebt es verschiedenfarbige Niederschläge, von denen diejenigen mit Ferrosalzen blau, jene mit Uransalzen braunroth und jene mit Kupfersalzen rothbraun gefärbt sind.

Henderson empfahl es (1879) als Zusatz zum ammoniakalischen Entwickler; es soll brillante und schleierlose Negative ergeben. Nach

Hallenbeck (1882) wirkt es günstig als Zusatz zum Pyro-Sodaentwickler. A. Lainer empfiehlt das gelbe Blutlaugensalz als klarhaltenden Zusatz zum Hydrochinonentwickler.

Sein Rapidentwickler besteht aus:

A) Wasser . . .	900 g	B) Aetzkali	10 g
Natriumsulfit .	40 „	Wasser	20 ccm
Ferrocyankalium	120 „		
Hydrochinon .	10 „		

Auf 60 ccm A werden vor dem Gebrauche 6 ccm B gegeben.

Ferrocyankalium ist ein chemischer Sensibilisator für Jodsilberplatten (Hunt, Reynold). Eine Kollodionemulsionsplatte in einer Gelatinelösung, welche auf 500 Thle. 1 Thl. Blutlaugensalz enthält, gebadet und getrocknet, lässt sich mit Entwicklern für Bromsilbergelatineplatten hervorrufen, ohne zu schleiern (Banks).

Gelbes Blutlaugensalz wird ferner zum Färben von Pigmentdiapositiven verwendet. Durch Behandeln derselben mit Eisenchloridlösung und nach dem Auswaschen des überschüssigen Salzes mit Ferrocyankalium erhält man blaue Bilder, Urannitrat an Stelle des Eisenchlorides verwendet giebt braunrothe, Kupfervitriol rothbraune Bilder, indem die betreffenden Ferrocyanverbindungen in der Gelatineschichte entstehen.

Ferrocyankalium giebt beim Behandeln mit Salpetersäure Nitroprussidwasserstoffsäure, deren Natriumsalz: $Fe(CN)_5NONa_2 + 2\,H_2O$, rothe wasserlösliche Prismen darstellt. Dieses Salz dient als Reagens auf die Anwesenheit von Schwefelmetallen (violette Färbung der Lösung). Natriumnitroprussidlösungen sind lichtempfindlich; es bildet sich bei der Belichtung Berlinerblau und Blausäure. Eder. Ein Vorbad von Natriumnitroprussidlösung steigert nach Himly die Empfindlichkeit der Trockenplatten.

Ferrocyankupfer (Hatschet's Braun) $Cu_2Fe(CN)_6$, MG. = 338,8, entsteht, wenn eine Auflösung von Kupfervitriol mit gelbem Blutlaugensalz gefällt wird, ferner durch Wechselwirkung von Kupfer auf Ferricyankalium; rothbrauner Niederschlag in Ammoniak etwas löslich.

Ferrocyanblei $Pb_2\,Fe(CN)_6 + 6\,H_2O$, MG. = 732,8 wird durch gelbes Blutlaugensalz aus Bleisalzlösungen als gelbweisser Niederschlag gefällt (siehe Bleiverstärkung S. 77); es giebt mit Schwefelwasserstoff Schwefelblei und Ferrocyanwasserstoffsäure.

Ferrocyansilber $Ag_4\,Fe(CN)_6$, MG. = 642,8, weisser, in Ammoniak und Salpetersäure unlöslicher Niederschlag, löslich in Fixiernatron- und in Cyankaliumlösung. Spielt bei der Verstärkung und Abschwächung von Negativen mit Ferricyankalium eine Rolle.

Ferrocyanmolybdän wurde von Namias zum Tonen von Silberbildern empfohlen (Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1895, S. 486).

Ferricyankalium (rothes Blutlaugensalz) $K_3\,Fe(CN)_6$, MG. = 329 (oder $K_6\,Fe_2(CN)_{12}$, MG. = 658), ist das Kaliumsalz der Ferricyanwasserstoffsäure $H_3\,Fe(CN)_6$ und wird aus dem gelben Blutlaugensalz durch Einleiten von Chlor in die heisse Lösung oder Einwirkung von Chlor auf das gepulverte Salz gewonnen:

$$K_4\,Fe(CN)_6 + Cl = K_3\,Fe(CN)_6 + K\,Cl.$$

Es bildet dunkelrothe monokline Prismen, welche sich in Alkohol nur wenig, dagegen in Wasser leicht mit gelbgrüner Farbe lösen. (1 Thl. löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 3 Thln. Wasser.) Die wässerige Lösung des Salzes wird im Lichte zersetzt, indem Ferrocyankalium und lösliches Berlinerblau neben Cyanwasserstoff entstehen (Eder), wobei die violetten Strahlen sehr kräftig wirken (Chastaing). Gegenwart von organischen Substanzen (Papier, Zucker, Leim, Oxalate, Citrate) beschleunigen den Prozess. Brom, Schwefelsäure und Salpetersäure bewirken Zersetzung. Bei Einwirkung von Chlor entsteht Berlinergrün. Konzentrierte Salzsäure bewirkt die Ausscheidung der leicht zersetzlichen Ferricyanwasserstoffsäure. Mit verschiedenen Metallsalzen entstehen gefärbte Niederschläge und zwar geben Ferrosalze: Blau (Turnbull's Blau), Kobaltsalze: Rothbraun, Silbersalze: Orange, desgleichen Zinksalze, während beim Vermischen von Ferricyankalium- und Ferrisalzlösungen nur eine grünliche bis bräunliche Färbung entsteht.

Mischungen von Ferricyankalium und Ferrisalzen werden in der Cyanotypie verwendet (siehe S. 269).

Ferricyankalium wirkt auf fein vertheiltes Silber in der Weise ein, dass Ferrocyansilber und Ferrocyankalium gebildet werden:

$$Ag_4 + 4\,Fe(CN)_6\,K_3 = 3\,Fe(CN)_6\,K_4 + Fe(CN)_6\,Ag_4$$

Dieser Prozess wird sowohl zum Abschwächen als auch zum Verstärken von Negativen benutzt.

Behufs Abschwächung von Negativen werden dieselben in eine starke Fixiernatronlösung gebracht, welcher einige Tropfen gesättigter Ferricyankaliumlösung zugegeben wurden (Farmerscher Abschwächer). Es entsteht Ferrosilbercyanid, welches von Fixiernatron gelöst wird, das Bild wird immer dünner, je länger es in der Lösung verbleibt.

Die von Eder und Toth angegebene Bleiverstärkung (siehe S. 77) beruht auf einer Umwandlung des Silberbildes in Ferrocyansilber (siehe die Gleichung oben). Das dabei entstandene Ferrocyankalium setzt sich mit dem Bleinitrat in Ferrocyanblei nach der Gleichung: $3\,K_4\,Fe(CN)_6 + 6\,Pb(NO_3)_2 = 3\,Pb_2\,Fe(CN)_6 + 12\,KNO_3$ um.

Die Verstärkung ist eine sehr intensive und das weisse, aus Ferrocyansilber und Ferrocyanblei bestehende Bild ist der mannigfaltigsten Umwandlungen fähig. Eine Kochsalzlösung wirkt auf dasselbe abschwächend, indem Chlorsilber entsteht, welches sich langsam löst. Kobaltsalze (Sulfat, Chlorid) färben das Bleibild grünlich, Nickelsalze desgleichen. Kaliumchromat färbt das Bild gelb, indem es mit dem Ferrocyanblei Bleichromat bildet:

$$Pb_2\,Fe(CN)_6 + 2\,K_2\,Cr\,O_4 = 2\,Pb\,Cr\,O_4 + K_4\,Fe(CN)_6.$$

Ferrichlorid färbt das weisse Bleibild blau, indem Chlorsilber, Chlorblei und Berlinerblau entstehen. Diese Färbung geht durch Kaliumhypermanganat in Braun über. Kupferchlorid erzeugt braunes Ferrocyankupfer, Urannitrat und Salmiak geben eine rothbraune Färbung, Jodkalium eine gelbe (Bildung von Jodsilber und Jodblei). Cyankalium löst nur das Silber des verstärkten Bildes, während das Ferrocyanblei in Cyanblei übergeht, welches im überschüssigen Cyankalium unlöslich ist; die Abschwächung ist nicht bedeutend. Natriumthiosulfat löst das Ferrocyan-

silber und das Ferrocyanblei, weshalb es von Eder und Toth als Aufhellungsmittel benutzt wurde. Silbernitratlösungen bewirken die vollständige Ueberführung des Bildes in Ferrocyansilber, während Bleinitrat in Lösung geht.

Lösungen von Urannitrat und Ferricyankalium färben Silberbilder rothbraun (Selle's Uranverstärkung, siehe S. 172). Platinbilder geben mit Ferricyankalium- und Urannitratlösung behandelt ein braunes Bild (Brauntonung von Platindrucken) (siehe S. 199).

Ferricyansilber $Ag_3 Fe(CN)_6$, MG. = 535,1, entsteht, wenn Silbernitrat mit Ferricyankalium gefällt wird, als orangerother Niederschlag, welcher sich leicht in Ammoniak und Cyankalium löst, jedoch in Salpetersäure unlöslich ist.

Es bewirkt das Entstehen kontrastreicherer Kopien bei Chlorocitratpapieren. Auf Papier direkt niedergeschlagen bewirkt es das Entstehen von Kopien mit grünen Schatten und gelben Lichtern (Hunt)[1].

Ferroferricyanid (Turnbull's Blau) $\overset{II}{Fe_3} [\overset{III}{Fe(CN)_6}]_2$, entsteht aus Ferrosalz und Ferricyankalium:

$$3\,Fe SO_4 + 2\,K_3\,Fe(CN)_6 = Fe_3\,[Fe(CN)_6]_2 + 3\,K_2\,SO_4,$$

dunkelblaues Pulver oder Stücke, welche beim Reiben einen kupferartigen Glanz zeigen; in Wasser ist Ferroferricyanid unlöslich, desgleichen in Alkohol, wohl aber ist es in Oxalsäure löslich. An feuchter Luft oxydiert sich Ferroferricyanid unter Bildung von Berlinerblau, von Kalilauge wird es zerstört, indem Ferricyankalium und Ferrohydroxyd entstehen. Das Bild in der Cyanotypie besteht aus Ferroferricyan.

Die zu Zwecken der Malerei, der Chromolithographie, des Chromolichtdruckes und des Chromodruckes überhaupt häufig verwendete Farbe führt die Namen Pariserblau, Preussischblau, Sächsischblau, Waschblau, Louisenblau u. A. und wird auf verschiedene Arten hergestellt, indem man z. B. wie oben angegeben ein Ferrosalz mit Ferricyankalium fällt und den Niederschlag mit Hülfe von kräftigen Oxydationsmitteln, Salpetersäure Cl, Br u. dgl. bläut. Das erhaltene Produkt ist, jenachdem es Feuer besitzt, sehr verschieden im Preise, deshalb werden häufig minderwerthige Sorten mit Anilinfarben „gefeuert". Dies lässt sich dadurch nachweisen, dass so behandelte Farben mit Wasser oder mit Alkohol übergossen eines oder das andere dieser Lösungsmittel, in welchen das reine Pariserblau ganz unlöslich ist, blau färben.

Für die Zwecke des Dreifarbendruckes verwendet man nur die besten Sorten von Pariserblau, da hier eine lebhafte Farbe und Glanz gefordert wird.

Ferriferrocyanid (Berlinerblau, Miloriblau) $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ entsteht, wenn zu einer Lösung von Ferrocyankalium eine Eisenchloridlösung gegeben wird: $3\,Fe(CN)_6 K_4 + 4\,FeCl_3 = \overset{III}{Fe_4}[Fe\,(CN)_6]_3 + 12\,KCl$, in Wasser unlöslicher tiefblauer Niederschlag. Derselbe kommt getrocknet und in Würfelform gepresst als unlösliches Berlinerblau in den Handel. Es löst sich in Ammoniumtartrat mit violetter, in Oxalsäure mit blauer Farbe (Waschblau, blaue Tinte).

Berlinerblau ist lichtempfindlich; es wird im Lichte ausgebleicht, im Dunkeln nimmt es jedoch die Farbe wieder an, da an den ausgebleichten Stellen basische Salze ausgeschieden wurden und nun wieder

[1]) Eders Handb. d. Photogr. IV. Bd. 1898. S. 20.

Berlinerblau gebildet wird. Von Alkalien wird Berlinerblau sofort zerstört, während verdünnte Säuren ein lebhafteres Hervortreten der blauen Farbe zur Folge haben (Schönen der Cyanotypien). Das Berlinerblau ist eine für die Zwecke der Malerei und des Farbendruckes sehr wichtige Farbe.

Die im Handel unter dem Namen Berlinerblau vorkommende Farbe ist fast stets ein Gemenge von Ferriferrocyanid mit Thonerde, Stärke, Schwerspath, kieselsaurer Thonerde u. dgl.

Durch Einwirkung von überschüssigem Chlor auf eine Lösung von Blutlaugensalz und Kochen der Flüssigkeit bildet sich ein grüner Niederschlag „Preussisch Grün"; dasselbe wird, auf 180° C. erhitzt, prachtvoll blauviolett gefärbt. Durch Glühen von Berlinerblau wird Eisenoxyd erhalten, welches als Berlinerbraun zur Herstellung von Oelfarben dient.

Farbstoffe, welche Berlinerblau enthalten, sind:

Antwerpenerblau, Gemisch von Ferrocyanzink und Berlinerblau (unecht im Lichte).

Azurblau, Gemisch von Zink- oder Bleiweiss mit Berlinerblau oder mit Indigo, im letzteren Falle ist die Farbe echter als im ersteren.

Seidengrün, Chromgelb und Berlinerblau direkt bei der Herstellung mit einander vermengt. Diese Farbstoffe sind im Lichte jedoch nur bei langandauernder Einwirkung veränderlich. Gemenge von Berlinerblau und Chromgelb werden auch unter dem Namen Apfelgrün als Druckfarben verwendet.

Broncegrün, Gemenge von Berlinerblau, Chromgelb, Zinkweiss und Schwarz.

Ferrikaliumferrocyanid (lösliches Berlinerblau) $K\overset{III}{Fe}[\overset{IV}{Fe}(CN)_6]$, MG. = 307, wird dargestellt, indem man Eisenchlorid in eine überschüssige Ferrocyankaliumlösung giesst, nachdem man zu beiden Lösungen vorher eine kalte konzentrierte Glaubersalzläsung zugefügt hat. Der Niederschlag wird so lange gewaschen, bis sich das Waschwasser blau färbt, dann getrocknet und aufbewahrt (Brücke).

Aus der wässerigen Lösung des Salzes fällen Ferrosalze Berlinerblau, Ferrisalze Turnbullsblau.

Sulfocyanverbindungen (Rhodanide).

Die Sulfocyansäure HCNS, MG. = 59, welche man erhält, wenn man das Quecksilbersalz mit H Cl zersetzt, ist eine sehr unbeständige Verbindung, liefert aber mit Metallen eine Reihe beständiger Salze (Rhodanide, Sulfocyanate, Sulfocyanide).

Die Salze der Sulfocyansäure besitzen die Eigenschaft mit Lösungen von Ferrisalzen rothe unbeständige Färbungen zu geben, wesshalb sie als Reagens verwendet werden. Mit Silber- und Goldsalzen entsteht unlösliches Silber- resp. Goldrhodanid, welche sich bei Ueberschuss des Fällungsmittels unter Bildung löslicher Doppelsalze auflösen. Die Rhodansalze der Alkalien lösen Chlor-, Brom- und Jodsilber nach der Gleichung:

$$AgCl\,(Br, J) + KCNS = KCl\,(Br, J) + AgCNS$$
$$\text{und } AgCNS + KCNS = AgCNS \cdot KCNS$$

sind aber trotzdem nicht als Fixiermittel zu verwenden, indem das Doppelsalz von Wasser unter Abscheidung von Ag CN S zerlegt wird.

Die Rhodansalze wirken in stärkerer Konzentration lösend auf die Gelatine ein, was bei der Herstellung von Tonbädern für Gelatinepapiere zu berücksichtigen ist.

Kaliumsulfocyanat (Rhodankalium, Schwefelcyankalium, Thiocyankalium) KCNS, MG. = 97 wird dargestellt durch Zusammenschmelzen von Ferrocyankalium mit Pottasche und Schwefel; dabei setzt sich das entstehende Cyankalium direkt mit dem Schwefel um:

$$KCN + S = KCNS.$$

Die Schmelze wird mit kochendem Alkohol extrahiert. Das Kaliumsulfocyanat scheidet sich aus der Lösung beim Erkalten in farblosen Prismen aus. Es ist hygroskopisch und in Wasser leicht unter Temperaturerniedrigung löslich.

Zur Darstellung von Rhodaniden aus salpetrigsauren Salzen benutzen Goerlich & Wichmann folgende Reaktion $\overset{I}{M}NO_2 + CS_2 + 2 H_2S = \overset{I}{M}CNS + S_3 + 2 H_2O$. Das Erhitzen des Nitrites mit Schwefelkohlenstoff geschieht im Autoklaven bis 150° C.

Es wird gleich dem Ammoniumsalz zur Herstellung von Goldtonbädern für photographische Zwecke verwendet (siehe S. 190 u. f.).

Ammoniumsulfocyanat (Schwefelcyanammonium, Rhodanammonium, Thiocyanammonium) NH_4CNS, MG. = 76 wird durch Erhitzen von Alkohol, Aetzammoniak und Schwefelkohlenstoff dargestellt: $CS_2 + NH_3 = HCNS + H_2S$. Es bildet farblose tafelförmige Krystalle, ist hygroskopisch und leicht in Wasser und Alkohol löslich. Auf 170° C. anhaltend erhitzt, entsteht aus Rhodanammonium der isomere Thioharnstoff. Reines Rhodanammonium darf sich nach Zusatz von etwas Salzsäure zur wässerigen Lösung nicht färben, es soll mit Silbernitrat einen weissen, in Ammoniak vollkommen löslichen Niederschlag geben.

Aluminiumsulfocyanat $Al_2(CNS)_6$, MG = 402, kommt in Lösung mit bestimmtem Gehalt an Salz in den Handel und wurde als Zusatz zu Tonbädern und Tonfixierbädern für Aristo- (Chlorsilbergelatinepapier-) Bilder an Stelle des Rhodankaliums und -Ammoniums empfohlen; es wirkt weit weniger lösend auf Gelatine als die übrigen Rhodansalze, indem es dieselbe gerbt.

Silbersulfocyanat AgCNS, MG. = 165,7 entsteht beim Versetzen einer Rhodansalzlösung mit überschüssigem Silbernitrat als weisser Niederschlag und wird durch Fällung einer Rhodankaliumsilberlösung mit Ammoniak in Form perlmutterartig glänzender weisser Blättchen, welche in Rhodanalkalilösungen löslich sind, erhalten.

Goldsulfocyanate (Rhodangoldverbindungen). Es existiert ein Auro- und ein Aurisalz, welche beide bei der Tonung von Chlorsilberemulsionspapierbildern eine Rolle spielen. (Siehe S. 190 u. f.).

Das Aurosulfocyanat (Goldrhodanür) Au CN S, MG. = 254,7 bildet sich, wenn man eine Lösung von Ammoniumsulfocyanat zum Kochen erhitzt und Aurichloridlösung in kleinen Portionen hinzufügt.

Derartige Goldlösungen bewirken das Entstehen von blauschwarzen Tönen bei Chorsilberkopien, indem verhältnissmässig viel Gold (1 Atom Au an Stelle eines Atoms Ag) substituiert wird. Die Tonung geht nach der Gleichung:

$$Ag + Au\,CNS = Ag\,CNS + Au$$

vor sich. Ein derartiges Goldtonbad ist das von E. Bühler angegebene. (Siehe S. 191).

Aurisulfocyanat (Goldrhodanid) $Au(CNS)_3$, MG. = 370,7 entsteht als fleischrother Niederschlag, wenn man zu einer kalten Rhodankaliumlösung eine Aurichloridlösung setzt. Bei Ueberschuss von Rhodansalz ist es löslich. Die farblose Lösung wirkt auf Silberkopien tonend ein:

$$Au(CNS)_3 + 3\,Ag = Au + 3\,Ag\,CNS.$$

Es werden daher bei Verwendung von Goldtonbädern, welche Aurisulfocyanat enthalten je 3 Ag des Silberbildes durch ein Au substituiert. Man erzielt Bilder mit sogenanntem Photographieton.

(Ein gutes derartiges Goldtonbad siehe S. 104).

Von der Sulfocyansäure leiten sich durch Eintritt von Alkoholradikalen im Austausche gegen Wasserstoff zwei Klassen von Derivaten ab, welche isomer sind und zwar die Ester der Sulfocyansäure und jene der unbekannten Isosulfocyansäure $SC{=}NH$. Zu den letzteren Verbindungen gehört das Senföl $SC{:}N \cdot C_3H_5$, welches mit Ammoniak direkt Thiosinamin (siehe dieses) liefert.

Kohlensäurederivate.

Das den Carbonaten zu Grunde liegende Hydrat, die Kohlensäure H_2CO_3 ist unbekannt. Die Kohlensäure ist als Oxyameisensäure zu betrachten. Ihre Konstitutionsformel ist daher $O{=}C{<}^{OH}_{OH}$. Ein Körper, welcher zwei Hydroxylgruppen an ein und dasselbe C-Atom gebunden enthält, ist für sich im freien Zustande nicht existenzfähig, dies spricht für diese Formel. Die Salze der Kohlensäure (Carbonate) wurden bereits besprochen. Von den Derivaten der Kohlensäure, welche organischer Natur sind, sollen an dieser Stelle die Amide erwähnt werden:

Das neutrale Amid der Kohlensäure ist der Harnstoff (Carbamid) $CO(NH_2)_2$, MG. = 60.

Derselbe bildet einen Bestandtheil des Harnes der Säugethiere; er entsteht aus Ammoniumcyanat beim Erwärmen der Lösung. Der Harnstoff bildet nadelförmige Krystalle, welche sich in Wasser leicht lösen, er zeigt einen basischen Charakter und verbindet sich leicht mit Säuren zu gut krystallisierenden Salzen.

Harnstoff ertheilt, wenn derselbe gleichzeitig mit einem Fermente, welches die Spaltung des Harnstoffes in CO_2 und NH_3 bewirkt, als Zusatz zu Bromsilbergelatineemulsionen verwendet wird, diesen hohe Empfindlichkeit bei verhältnissmässig feinem Korn wie Pierre Scheer[1]) angiebt.

Von den Sulfoderivaten des Harnstoffes findet das Thiocarbamid (Sulfoharnstoff) $CS(NH_2)_2$, MG. = 76 beschränkt Verwendung zu photographischen Zwecken.

Wie aus Ammoniumcyanat durch Erhitzen Harnstoff entsteht, so bildet sich beim Erhitzen von Rhodanammonium Sulfoharnstoff, wenngleich die Umsetzung erst bei höherer Temperatur vor sich geht und unvollständig ist. (Siehe S. 280). Das Thiocarbamid bildet farblose Prismen, welche sich in Wasser und Alkohol leicht lösen. Die Lösung schmeckt bitter, reagiert neutral und ist ein Lösungsmittel für Chlorsilber (Dr. Bogisch), kann aber nicht als Fixiermittel verwendet werden, weil stets etwas Silber in Form von $2\,CS(NH_2)_2 \cdot AgCl$ zurückbleibt, welches durch Alkalien sehr leicht zersetzt wird. Dagegen ist Thiocarbamid ein Mittel, gelbgewordene Gelatinenegative zu entfärben.

Bogisch[2]) empfiehlt zu diesem Zwecke ein Bad von Thiocarbamid (20), Citronensäure (10) und Wasser (1000 Thle.). Dem Fixierbade zugesetzt verhindert es die Bildung von Grünschleier. Eder[3]) empfiehlt ein Fixierbad bestehend aus: Fixiernatron (200), Thiocarbamid (15—20) und Wasser (1000 Thle.), zu welcher Lösung 30 Thle. saure Sulfitlauge zugegeben werden.

Thiocarbamid darf nie in konzentrierteren Lösungen als 2 bis 3:100 für Gelatineplatten u. dgl. verwendet werden, da Lösungen von 5:100 bereits die Eigenschaft haben Gelatine zu verflüssigen.

Thiosinamin (Allylsulfocarbamid, Allylsulfoharnstoff, Senfölammoniak, Rhodallin) $CSNH_2 \cdot NHC_3H_5$, MG. = 116 ist ein Derivat des Thiocarbamides und wird aus Senföl durch direkte Einwirkung von Ammoniak dargestellt. Es bildet farblose neutrale bitter schmeckende Krystalle, welche sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen. Die wässerige Lösung des Salses besitzt die Eigenschaft Chlor-, Brom- und Jodsilber zu lösen. Es lösen sich nach den Untersuchungen des Verfassers in 100 g einer Lösung von Thiosinamin:

1:100 . . .	0,4 AgCl . . .	0,08 AgBr . . ,	0,008 AgJ
5:100 . . .	0,9 „ . . .	0,35 „ . . .	0,05 „
10:100 . . .	3,9 „ . . .	0,72 „ . . .	0,09 „

Das Thiosinamin, welches von Liesegang als Fixiermittel empfohlen wurde, eignet sich also nur für Chlorsilberbilder zu diesem Zwecke; für solche Kopien können Thiosinaminlösungen, welchen Goldchlorid zugesetzt wurde, auch als Tonfixierbad dienen. Doch müssen Thiosinaminlösungen, welche als Fixiermittel verwendet werden sollen, stets sauer reagieren, da selbst ein geringer Ueberschuss an Alkali eine

[1]) Bull. Assoc. Photogr. de Belge 1896.
[2]) Photogr. Arch. 1893. S. 312.
[3]) Jahrb. f. Photogr. f. 1894, S. 416.

Schwärzung zur Folge haben würde. Vorzüge vor Fixiernatron hat die Verwendung von Thiosinamin keine, dagegen ist der Preis des Präparates ein so hoher, dass jede Konkurrenz mit Fixiernatron bisher ausgeschlossen war.

Thiosinaminlösungen, welche geringe Mengen von Urannitrat enthalten, bringen bei Chlorsilberkopien Rötheltöne hervor. Valenta[1]) empfiehlt zu diesem Zwecke: Thiosinamin 5 g, Wasser 500 ccm und 10 %ige Urannitratlösung 5—10 ccm.

Enthält eine Thiosinaminlösung grössere Mengen Uran, so wirkt sie als Abschwächer für Chorsilberkopien.

Kohlehydrate.

Unter dem Namen „Kohlehydrate" pflegt man eine Gruppe von organischen Verbindungen zusammenzufassen, welche aus C, H und O bestehen und in denen H und O im selben Verhältnisse enthalten sind, wie im Wasser. Die Kohlehydrate sind im Thier- und Pflanzenreiche sehr verbreitet und bilden wichtige Bestandtheile der Nahrungsmittel.

Man theilt die Kohlehydrate in 4 Gruppen wie folgt ein:

1. Pentosen . . . . $C_5 H_{10} O_5$
2. Gruppe des Traubenzuckers . . $C_6 H_{12} O_6$
3. Gruppe des Rohrzuckers . . . $C_{12} H_{22} O_{11}$
4. Gruppe der Cellulose . . . . $(C_6 H_{10} O_5)_x$

Die Verbindungen der ersten Gruppe stehen in nahen Beziehungen zu den sechswerthigen Alkoholen, von denen sie sich durch einen Mindergehalt von 2 H unterscheiden; sie sind als Aldehyd- oder Ketonalkohole aufzufassen. Die Verbindungen der 2. und 3. Gruppe leiten sich von ihnen durch Austritt von Wasser ab und sind äther-, beziehungsweise anhydridartige Derivate derselben.

Zu den Pentosen gehören u. A. die Arabinose und die Xylose (Holzzucker). Erstere entsteht beim Kochen von arabinhältigen Gummiarten mit verdünnter Schwefelsäure, letztere in derselben Weise aus Holzgummi.

Der Hauptrepräsentant der 2. Gruppe (Hexosen) ist die

Glucose (Traubenzucker Dextrose) $C_6 H_{12} O_6 + H_2 O = 198$. Dieselbe findet sich im Safte der meisten süssen Früchte; im Honig u. s. w; sie bildet sich aus Stärke bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure (Kartoffelzucker). Reiner Traubenzucker besteht aus kleinen nadelförmigen farblosen Krystallen oder weissen krystallinischen Massen von süssem Geschmacke; er löst sich im gleichen Gewichte Wasser und die Lösung besitzt die Eigenschaft aus alkalischen Kupferlösungen beim Erwärmen rothes Kupferoxydul zu fällen (Reaktion auf Traubenzucker). Aus Silbersalzlösungen fällt Dextrose vermöge ihrer reduzierenden Eigen-

[1]) Die Behandlung der für den Auskopierprozess bestimmten Emulsionspapiere. 1896, S. 82.

schaften metallisches Silber, welches sich, wenn die Lösung alkalisch war, in Form eines Spiegels an den Wänden des Reagenzglases absetzt (Herstellung von Silberspiegeln). Traubenzucker mit Bichromaten vermischt, ist lichtempfindlich, das Gemisch bräunt sich im Lichte, wird schwerer löslich und verliert seine Klebrigkeit. Auf diesem Verhalten beruht seine Verwendung zur Herstellung von Bildern mittels des „Einstaubverfahrens". Die belichteten Stellen des Bildes haben ihre Klebrigkeit verloren und man erhält daher beim Anhauchen und Einstauben der Kopie mit irgend einem Pigmentpulver, da dasselbe nur an den vor dem Lichte geschützt gewesenen Stellen anhaftet, ein Bild. (Siehe Chromatphotographie S. 166).

Mit freiwerdendem Wasserstoff verbindet sich die Glucose zu dem entsprechenden Alkohol, dem Manit (s. S. 254); mit Salpetersäure entstehen in der Kälte Nitroprodukte, in der Wärme bildet sich Zuckersäure $C_6H_{10}O_8$ (s. S. 266). Bei der geistigen Gährung spaltet sich die Glucose unter dem Einflusse der Hefe in Alkohol und Kohlendioxyd; neben diesen Produkten entsteht noch Glycerin und Bernsteinsäure.

Der Traubenzucker findet mehrfache Verwendung in der Photographie und in den photographischen Druckverfahren. Er dient als Zusatz zum Eisenentwickler für das nasse Kollodionverfahren, zum Pyrogallolentwickler für Ferrotypbromsilberplatten, wenn es sich um weisse Silberbilder handelt; in Silberbädern für Positivbilder soll er das Papier weisser erhalten, in Bromsilbergelatineemulsionen die Erzielung kräftiger Negative mit klaren Schatten fördern (Liesegang). Bei verschiedenen Chromatverfahren wird er entweder direkt verwendet (siehe oben), oder als Zusatz zur Chromatgelatine, um die leichtere Löslichkeit der letzteren im unbelichteten Zustande zu bewirken; endlich wird er in der Photogalvanographie, sowie als Zusatz bei Herstellung von Hektographenmassen, Walzenmassen u. dgl. benutzt.

In die Gruppe des Traubenzuckers gehören ferner die Laevulose (Fruchtzucker), d-Galactose, d-Mannose und Sorbose.

Der Hauptrepräsentant der 3. Gruppe, in welche alle Verbindungen $C_{12}H_{22}O_{11}$ welche durch Einwirkung von verdünnten Säuren in Glucose verwandelt werden, gehören, ist der

Rohrzucker (Sacharose, Sacharobiose) $C_{12}H_{22}O_{11}$, MG. = 342. Derselbe ist im Pflanzenreiche weit verbreitet. Gewonnen wird er aus dem Zuckerrohr, der Runkelrübe und dem Zuckerahorn, welch letzterer aber gegenüber den beiden ersteren Pflanzen, die fast allen konsumierten Zucker liefern, nicht in Betracht kommt.

Zur Gewinnung des Zuckers wird der aus den betreffenden Pflanzen erhaltene Saft mit Kalkmilch gekocht, CO_2 eingeleitet und nach dem Filtrieren über Spodium eingedampft. Die eingedampfte Lösung giebt Krystalle von Rohzucker, welcher durch Auflösen, Behandeln mit Kalkmilch, Filtrieren über Spodium, Eindampfen der Lösung zur Krystallisation, Absaugen der Mutterlauge, Ausdecken, Trocknen u. s. w. in Raffinade-Zucker umgewandelt wird. Die Mutterlaugen von den verschiedenen Prozessen werden eingedampft und nochmals zur Krystallisation gebracht. Die letzten Mutterlaugen geben die sogenannte Melasse, welche, wenn sie bei Verarbeitung von Zuckerrohr abfällt, als „Syrup" zum Versüssen von Speisen, Liqueuren u. dgl. dient, während die Runkelrübenzuckermelasse zum Theil zur Zuckerfabrikation

herangezogen wird (Osmoseprozess), zum Theil der Spirituserzeugung dient. Die bei der letzteren Fabrikation abfallenden Schlempe (der Destillationsrückstand) wird zur Herstellung von Kaliumcarbonat und auch als Düngemittel verwendet.

Der Rohrzucker krystallisiert in grossen farblosen Prismen (Candiszucker), welche sich in $^1/_3$ ihres Gewichtes Wasser lösen. Bei 160° C. schmilzt er und bleibt einige Zeit amorph (Gerstenzucker). Bei weiterem Erhitzen bräunt er sich, wobei Caramel (Zuckercouleur) gebildet wird, und verkohlt schliesslich, eine sehr voluminöse Kohle zurücklassend (Zuckerkohle).

Der Rohrzucker wird ebenso wie die übrigen Verbindungen der Rohrzuckergruppe durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, oder Einwirkung von Enzymen in vergährungsfähige Hexosen gespalten.

In der Photographie und in den photomechanischen Druckverfahren ist die Verwendung des Rohrzuckers dieselbe, wie jene des Traubenzuckers.

Milchzucker (Lactose) $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, MG. = 360 wird aus den süssen Molken durch Verdampfen gewonnen. Harte rhombische Krystalle, wenig süss schmeckend und in Wasser weniger löslich als Rohrzucker (1 Thl. löst sich in 6 Thln. kaltem und in 2,5 Thln. heissem Wasser), unlöslich in Alkohol und Aether. Ammoniakalische Silbersalzlösungen werden durch Milchzucker in ähnlicher Weise wie durch Glucose reduziert, weshalb derselbe auch Verwendung zur Herstellung von Silberspiegeln findet. In der Photographie wird der Milchzucker nur in sehr beschränktem Masse verwendet; er dient zur Konservierung von Eisensulfatlösungen, sowie im Albuminprozesse.

Der dem Traubenzucker sehr ähnliche Malzzucker (Maltose) $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ entsteht aus Stärke, wenn selbe mit Diastase warm digeriert wird (Verwendung des Malzes in der Brauerei und Branntweinbrennerei). Hierher gehört auch noch die Isomaltose und Raffinose, welche Zuckerarten für unsere Zwecke ohne Bedeutung sind.

Die wichtigste Gruppe bezüglich Verwendung in der Photographie ist die Gruppe der Cellulose.

Die Glieder dieser Gruppe sind meist amorphe Körper ohne Geruch und Geschmack, in Alkohol und Aether unlöslich, in kaltem Wasser theils löslich, theils unlöslich. Mit heisser verdünnter Schwefelsäure behandelt tritt Spaltung in Hexosen ein, wobei Wasser aufgenommen wird; die Verbindungen der Cellulosegruppe sind daher als Anhydride von Hexosen bezw. Pentosen (welche auch zuweilen auftreten) zu betrachten. Sie zeigen deshalb auch den Charakter von Alkoholen. Meist sind sie optisch aktiv; Jod giebt mit einigen charakteristische Färbungen.

Cellulose (Pflanzenzellstoff) $(C_6H_{10}O_5)_x$ MG. = $(162)_x$ ist in der Natur als Pflanzenzellmembrane sehr verbreitet und bildet mit mehr oder weniger fremden Stoffen durchsetzt verschiedene Bestandtheile der Pflanzen. Baumwolle, Hollundermark, Holz u. A. sind mehr oder weniger verunreinigte Cellulose. Man erhält reine Cellulose aus Baumwolle, indem man dieselbe succesive mit Kalilauge, Säuren und Wasser behandelt als

weisse seidenartig glänzende Massen, welche beim Drücken mit der Hand ein eigenthümlich knirschendes Geräusch geben. Reine Cellulose nimmt leicht Feuchtigkeit auf, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; in Kupferoxydammoniak quillt Cellulose erst auf und löst sich sodann (siehe S. 82), die Lösung wird durch Schwefelsäure gefällt. Wenn man den Niederschlag, welcher aus Cellulosehydrat besteht, mit konzentrierter Zinkacetatlösung mischt, das Gemenge bei 105° C. trocknet, mit Acetylchlorid behandelt und mit Wasser wäscht, erhält man ein Cellulosepräparat, welches in Chloroform löslich ist und dessen Lösung nach dem Verdampfen auf Glas ein durchsichtiges Häutchen, ähnlich wie Kollodion, zurücklässt. Diese Schichte ist als Film, das Präparat selbst vielleicht auch zu Emulsionen verwendbar[1]).

Cellulose wird bei kurzer Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure in ein amorphes hornartiges Produkt (Amyloid) verwandelt, welches sich mit Jod blau färbt; bei langer Einwirkung geht es in Dextrin über (Pergamentpapier ist ein oberflächlich in Amyloid verwandeltes ungeleimtes Papier), kochende verdünnte Schwefelsäure wandelt Cellulose in Glucose um.

Ein Gemenge von Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure giebt mit Cellulose Salpetersäureester, sogenannte Pyroxyline, von denen die Kollodionwolle in der Photographie eine wichtige Rolle spielt, weshalb diese Nitroprodukte hier ausführlich betrachtet werden sollen.

Bei der Umwandlung von Cellulose in Nitrocellulose durch Schwefel-Salpetersäure erhält man verschiedene Nitroderivate, welche von J. M. Eder[2]) eingehend studiert wurden. Derselbe unterscheidet folgende Pyroxyline:

1.	Cellulosehexanitrat	$C_{12}H_{14}O_4(NO_3)_6$	14,14 % N
2.	„ pentanitrat	$C_{12}H_{15}O_5(NO_3)_5$	12,75 „
3.	„ tetranitrat	$C_{12}H_{16}O_6(NO_3)_4$	11,11 „
4.	„ trinitrat	$C_{12}H_{17}O_7(NO_3)_3$	9,15 „
5.	„ dinitrat	$C_{12}H_{18}O_8(NO_3)_2$	6,76 „

Das Hexanitrat ist die durch ihre explosiven Eigenschaften bekannte Schiessbaumwolle, welche der Hauptsache nach in Aetheralkohol unlöslich ist. Sie entsteht bei Einwirkung eines Gemenges von konzentrierter Salpetersäure (D = 1,5) und Schwefelsäure von 66° Bé. (3 Vol. Schwefelsäure, 1 Vol. Salpetersäure) auf reine Cellulose bei 10° C. während 24 Stunden. Die Schiessbaumwolle wird zu Sprengzwecken zur Herstellung von rauchlosem Schiesspulver u. dgl. in grossem Masse verwendet.

Das Pentanitrat wird unter Umständen als Nebenprodukt bei der Erzeugung von Schiessbaumwolle erhalten, es ist in Aether-Alkohol (gleiche Theile Aether und Alkohol) löslich, unlöslich aber in ätherärmeren Gemengen, wodurch es sich vom Tetra- und Trinitrat unterscheidet.

---

[1]) Photogr. Wochenbl. 1895. S. 298.

[2]) Handb. der Photogr. II. Thl. 1897, S. 171 u. f. aus den Sitzungsber. der kais. Akad. der. Wissensch. in Wien 1889 II. Abthl. Märzheft.

Tetranitrat ist in Aether-Alkohol, Essigäther, Aceton, Holzgeist, Essigsäure-Alkohol u. a. Lösungsmitteln löslich und bildet die Hauptmasse des Scheringschen „Celloidins". Viele Kollodionwollen des Handels sind Gemenge von Tetra- und Trinitrat, während einige Sorten z. B. das genannte Scheringsche Celloidin fast frei von Trinitrat sind.

Trinitrat löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Alkohol, Aether-Alkohol, Essigäther, Methylalkohol, heissem Eisessig u. a. Lösungsmitteln. Die alkoholisch ätherische Lösung wird auf Zusatz von viel Aether milchig trübe (Reaktion auf das Vorhandensein von Trinitrat im Kollodion).

Dinitrat wird nach Eder[1]) erhalten, wenn man Kollodion mit alkoholischer Kalilauge vermengt, nach 1—2 Stunden mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure neutralisiert, wäscht und trocknet. Gummiartige Masse oder flockiges Pulver in den gewöhnlichen Lösungsmitteln für Pyroxylin leicht, in Aether schwer löslich. Die alkohol-ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdampfen des Lösungsmittels kein festes, sondern ein mürbes opakes leicht zerreibliches Häutchen zum Unterschiede von Tetranitrat, welches klare feste Häutchen giebt.

Kollodionwolle (Colloxylin).

Kollodionwolle ist eine nitrierte Cellulose, welche der Hauptmenge nach aus Tetranitrocellulose besteht. Sie löst sich in Aether-Alkohol und diese Lösung wird gewöhnlich als Kollodion bezeichnet (s. S. 288).

Die Kollodionwolle wird aus Baumwolle hergestellt, welche man zu diesem Zwecke vorher entfettet, indem man dieselbe mit Kalilauge (1 : 8) kocht und hierauf gut wäscht. Die Entfettung kann entfallen, wenn man die im Handel vorfindliche entfettete Baumwolle, welche gewöhnlich zu Verbandzwecken verwendet wird, zur Herstellung von Kollodionwolle benutzt.

Die Nitrierung geschieht nach Eder[2]) am besten in der Weise, dass man in eine tiefe grosse Porzellanschale, welche sich auf einem Strohkranz befindet, 600 g Salpeter und 30 ccm Wasser giebt, 1000 ccm konzentrierte englische Schwefelsäure darauf giesst und mit einem Glasstabe umrührt, wobei der Salpeter sich löst und die Temperatur auf 60 bis 64 °C. erhöht wird. Man trägt nun unter Beobachtung der Vorsichtsmassregel, dass die Baumwolle stets von Säure bedeckt bleibt, 30 g derselben in kleinen Partien (4—5 g) in das Gemisch möglichst rasch ein. Wenn die ganze Partie Wolle eingetragen ist, wendet man sie unter der Säure mittels zweier Glasstäbe möglichst oft um, bis die Färbung der Baumwolle in allen Theilen eine gleichmässig gelbliche geworden ist. Die Nitrierung der ganzen Masse ist in 10 Minuten beendigt, worauf die Wolle mittels der Glasstäbe aus der Säure genommen und rasch in ein bereitstehendes grösseres Gefäss mit Wasser geworfen wird.

---

[1]) A. a. O.

[2]) Photogr. Corresp. 1887, S. 241. Vorschriften zur Herstellung von Kollodionwolle siehe auch Eders Handb. d. Photogr. II. Bd. 1897, S. 178 u. f.

Die Wolle wird nun mit der Hand unter Wasser ausgedrückt und während 24 Stunden in fliessendem Wasser oder (wenn dies nicht zur Verfügung steht) in genügend oft gewechseltem Wasser gewaschen. Die Ausbeute an Kollodionwolle beträgt bei diesem Verfahren 50 g.

Man bewahrt die fertige Kollodionwolle am besten unter Wasser auf. Zum Gebrauche wird sie aus dem Wasser genommen, gut ausgepresst, mit Alkohol angefeuchtet, um das noch vorhandene Wasser zu verdrängen, abermals ausgepresst und nun trocknen gelassen. Eder empfiehlt, wenn man die Kollodionwolle trocken aufbewahren will, dieselbe vorher in ein Gefäss mit heissem Wasser zu geben, auskühlen und über Nacht stehen zu lassen.

Hartwich[1]) verwendet zum Nitrieren der Wolle ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure und zwar:

Schwefelsäure	(D = 1,845 bei 15 °C.)	500 ccm
Salpetersäure	(D = 1,457 „ „)	170 „
Wasser	. . . .	140 „

Nitriert wird bei 66° C. Man nimmt auf dieses Quantum Säure 20 g Wolle in 10 Portionen, knetet gut unter der Säure, um die Luft zu entfernen ($1^1/_2$ Minuten) und lässt 9 Minuten stehen. Dann wird wie oben weiter behandelt.

Bei der Herstellung von Kollodionwolle ist es wichtig, die richtige Konzentration und Temperatur einzuhalten, indem sehr konzentrierte Säuren, wie bereits bemerkt, das Entstehen von Hexanitrocellulose begünstigen, während bei Verwendung zu verdünnter Säuren xyloidinartige Produkte entstehen.

Man kann die Qualität der Kollodionwolle bereits beim Herausnehmen derselben aus der Säuremischung erkennen: war die Temperatur zu hoch oder die Säure zu verdünnt, so erhält man ein mürbes Produkt, während grosse gut zusammenhaltende Massen einen Schluss auf ein konzentriertes Säuregemisch, resp. auf zu niedere Temperatur ziehen lässt.

Bemerkt möge noch werden, dass kurzfaserige Kollodionwollen, welche beim Zerreissen stark stauben, häufig mürbe Kollodionschichten, langfaserige Wollen dagegen zähere dickere Kollodien geben.

Eine Art gereinigte Kollodionwolle bringt die Aktiengesellschaft f. chem. Ind. vorm. Schering in Berlin als „Celloidinwolle“ in den Handel. Ein anderes Präparat das „Celloidin“ wird von derselben Firma durch Aufquellenlassen von Celloidinwolle in Aether-Alkohol und Pressen dargestellt. Es bildet kompakte gallertige Tafeln und ist, da es nicht explosiv ist, ohne Anstand versendbar. Das daraus hergestellte Celloidin-Kollodion ist sehr beliebt.

Die Darstellung von Kollodion aus Papier „Papyroxyl“ wurde, da das Produkt keine Vortheile bietet, aufgegeben. Es wurde erzeugt durch Eintauchen von Seidenpapier in ein Gemisch aus gleichen Theilen Salpetersäure (D = 1,40) und Schwefelsäure (D = 1,845) bei 55° (300 ccm Säuregemisch auf 18 g Papier) und $^1/_2$ stündiger Einwirkung. Zettnow[2]). „Gefällte Kollodionwolle“ (erhalten durch Eingiessen von Kollodion in Wasser) kommt, obgleich sie sehr rein ist, wegen des hohen Preises nicht mehr in den Handel.

---

[1]) Manuale der photogr. Chemie 1863, S. 272.

[2]) Photogr. Corresp. 1871, S. 246.

Kollodionwolle wird auch zur Herstellung von Lacken verwendet. Die sogenannten Pyroxylinfirnisse sind Auflösungen von Kollodionwolle in verschiedenen Lösungsmitteln, welche nach dem Eintrocknen eine glänzende feste Schichte zurücklassen. Lösungen von Kollodionwolle in Amylacetat und Aceton werden als Negativ-Kaltlack verwendet (Zaponlack, Krystallfirniss).

F. Crone[1]) giebt folgende Vorschrift zur Erzeugung von Pyroxylinfirnissen: Methylalkohol 15 Gallons, Petroleumnaphta 50 Gallons, Acetonöl 15 Gallons und Kollodionwolle 25 Pfund oder flüchtige Ketone 50 Gallons, Petroleumnaphta 50 Gallons und Kollodionwolle 25 Pfund.

Kollodion, Kollodionverfahren.

Unter dem Namen Kollodion versteht man Lösungen von Kollodionwolle in geeigneten Lösungmitteln. Als solches kommt in erster Linie Alkohol-Aether in Betracht, mit welchem Namen man ein Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und reinem säurefreien Aether bezeichnet. Von einer guten Kollodionwolle müssen sich in 100 ccm 4 g oder doch mindestens 2 g lösen und noch ein dickes öliges Kollodion, mit welchem Glasplatten überzogen werden können, geben.

Photographisches Rohkollodion wird gewöhnlich 2 und 4%ig in den Handel gebracht, aus dem man sich nach Bedarf durch Verdünnen auch 1%iges Kollodion herstellen kann, welches zu gewissen Zwecken (Uebertragen von photographischen Bildern im Pigmentdruck, Emailverfahren u. s. w.), angewendet wird.

Lederkollodion nennt man ein 2%iges Rohkollodion, welches 1—2% Ricinusöl enthält und deshalb geschmeidige Schichten liefert. Es wird zum Abziehen von Platten verwendet, kann aber nicht zur Herstellung von Negativkollodion dienen.

Kollodionverfahren.

Zur Durchführung des sogenannten nassen Kollodionverfahrens (siehe S. 86) werden die Glasplatten gut gereinigt, mit Schlemmkreide, Alkohol und Ammoniak poliert und darauf mit einigen Tropfen Jodtinktur abgerieben.

Die Jodierungsflüssigkeit wird durch Auflösen verschiedener Jod- und Bromsalze in Alkohol hergestellt. Eine gute Jodierung erhält man nach folgenden Vorschriften:

A. Für Halbtonbilder: 7 g Jodcadmium, 3,2 g Jodammonium und 1,2 g Bromammonium werden in 175 ccm Alkohol gelöst und filtriert.

Zur Herstellung von jodiertem Negativ-Kollodion mischt man 1 Volumen der Jodierungsflüssigkeit mit 3 Volumen von 2%igem Rohkollodion. Sollen sehr klare Negative erhalten werden, so fügt man dem Kollodion etwas Jodtinktur bis zur dunkelgelben Farbe oder einige Tropfen Salpetersäure auf je ein Liter Kollodion zu.

B. Für Strichreproduktion: 10 g Jodcadmium, 4 g Jodammonium und 200 ccm Alkohol.

Man mischt 1 Volumen dieser Jodierungs-Lösung mit 3 Volumen 2%igem Rohkollodion[2]).

Ausser den hier erwähnten Salzen sind noch verschiedene Jod- und Bromsalze im Gebrauche ohne wesentliche Vortheile zu bieten. Ausser den Jodierungsalzen

---

[1]) Engl. Patent vom 18. Februar 1893 Nr. 6542.

[2]) Eders Recepte uud Tabellen 1896, S. 20.

wurden dem Kollodion häufig noch andere Substanzen wie Jodtinktur, Salpetersäure, Bromwasserstoffsäure, Acetate, Kaliumnitrit, Tannin, Gallussäure, Glycerin, Zucker etc. zugesetzt, welche Zusätze den Zweck haben das Kollodion klar arbeiten zu machen oder die Empfindlichkeit zu steigern, meist aber nur schädlich wirken.

Man benutzt für Halbtonbilder meist keine reinen Jodsalze sondern Jodbromsalze, weil letztere weit detailreichere, zarter arbeitende Kollodien geben. Reine Jodsalze werden für Strichzeichnungen verwendet.

Das jodierte Kollodion ist anfangs fast farblos, wird aber nach Verlauf einiger Wochen bis mehrere Monate gelb bis roth gefärbt. Solche Kollodien sind weniger empfindlich, arbeiten hart und sind daher für Strichreproduktionen sehr gut, dagegen für zarte Halbtonbilder nicht geeignet. Frisches Negativkollodion, welches durch Jodzusatz roth gefärbt wurde, wirkt nicht wie altes, welches von selbst roth geworden ist, indem in letzterem ausser freiem Jod noch Zersetzungsprodukte des Pyroxylins, welche das Silberbild mehr schwärzlich färben und intensivere Negative zur Folge haben, vorhanden sind.

Ursachen der vorzeitigen Rothfärbung von Kollodion können sein: 1. Das Pyroxylin oder der Aether waren sauer, 2. Der Aether wurde durch Stehen in halbvollen Flaschen im Lichte „ozonisiert". Bei sehr altem Kollodion ist die Hauptursache des Rothwerdens in der Wechselwirkung zwischen Jodierungssalz und Pyroxylin zu suchen, wobei das letzere Salpetersäure abgiebt, welche auf das Jodierungssalz unter Jodabscheidung einwirkt.

Man kann solche alte rothe Kollodien theilweise dadurch restaurieren, dass man einige Stücke Cadmium- oder Zinkblech einhängt oder etwas Cyankalium zusetzt.

Das Aufgiessen des Kollodions auf die gereinigten Platten geschieht möglichst gleichförmig und die Platte wird nachdem das Kollodion erstarrt ist, sofort in das Silberbad (siehe S. 95) gebracht.

Das Entwickeln der noch feucht exponierten Kollodionplatte erfolgt in der Regel nur mit Eisensalzen, und zwar entweder mit Eisenvitriol, oder mit schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak, oder auch mit schwefelsaurem Eisenoxydul-Natron z. B.

A. Für Halbtonbilder: 4 Thle. Eisenvitriol, 2—3 Thle. Eisessig, 3 Thl. Alkohol auf 100 Thle. Wasser.

B. Für Strichreproduktionen. Erste Vorschrift: 1 Liter Wasser, 20 g Eisenvitriol, 1,3 ccm konz. Schwefelsäure und 30 ccm Alkohol. Zweite Vorschrift: 1000 Thle. Wasser, 30 Thle. Eisenvitriol, 16 Thle. Kupfervitriol, 50 Thle. Eisessig, 30 Thle. Alkohol.

Der Entwickler wird frei aufgegossen und durch Schwenken der Platte vertheilt. Die Entwicklung ist gewöhnlich nach Verlauf einer Minute beendigt.

Verstärkt kann vor und nach dem Fixieren werden, zur Verstärkung vor dem Fixieren werden in der Regel Pyrogallol- oder Hydrochinon-Lösungen unter Zusatz von Silberlösung verwendet; bei fixierten Platten wird der Quecksilberverstärker (s. S. 121) und wenn es sich insbesondere um die Reproduktion von Zeichnungen, Stichen und dergl. handelt, die Uranverstärkung, die Bleiverstärkung, die Kupferverstärkung u. A. in Anwendung gebracht. Zur Verstärkung mit Pyrogallol- resp. Hydrochinon und Silbernitrat können folgende Vorschriften dienen:

A. Mit Pyrogallussäure: $1\,{}^1/_2$ Thle. Pyrogallussäure, 2 Thle. Citronensäure und 100 Thl. Wasser.

Zu dieser Lösung ist tropfenweise zuzusetzen eine Lösung von 1 Thl. Silbernitrat auf 20 Thle. Wasser.

B. Mit Hydrochinon: 10 g Hydrochinon, 6 g Citronensäure, 1000 ccm Wasser. Vor dem Gebrauch werden ${}^1/_8$ Volumen Silberlösung, 1:30, zugesetzt.

(Halbtonbilder können auch nach dem Fixieren mit diesen Mitteln verstärkt werden). Das Fixieren der entwickelten Platten erfolgt mit Fixiernatron (25 $^0/_0$ ig) oder Cyankalium 1:20.

Als Abschwächer dienen Lösungen von Quecksilberchlorid (5), Cyankalium (10) in Wasser (100) oder der bekannte Blutlaugensalzabschwächer (s. S. 277), für Auto-

typie ist der Jod-Cyanabschwächer (zur Reduktion der Punkte) beliebt. Dieser Abschwächer wird bereitet, wenn man zu einer Cyankaliumlösung 1:25 etwas Jodlösung (1 Thl. J, 2 Thle. KJ, 100 Thle. H_2O) fügt, wodurch man eine farblose Flüssigkeit erhält.

Die sogenannten Ferrotypplatten (siehe S. 89) sind gewöhnlich nasse Kollodionplatten, bei deren Herstellung statt Glas schwarz lackiertes dünnes Eisenblech verwendet wird. Man wählt einen Entwickler, welcher geeignet ist eine weisse Silberausscheidung zu bewirken und erhält so ein weisses (negatives) Bild auf schwarzem Grunde, welches sich also als Positiv präsentiert. Zur Ausführung des Verfahrens kann folgende Vorschrift dienen:

Kollodion: 240 Thle. Alkohol, 240 Thle. Aether, 4 Thle. Jodammonium, 2 Thle. Jodcadmium, 2 Thle. Bromcadmium, 6—8 Thle. Kollodionwolle.

Entwickler: 1 Thl. Eisenvitriol, 16 Thle. Wasser, 1 Thl. Essigsäure und 1 Thl. Alkohol, — oder: 13 Thle. Eisenvitriol, 420 Thle. Wasser, 22 Thle. Alkohol, 1 Thl. Salpetersäure.

Fixieren: Cyankalium-Lösung 1 : 25.

Taupenot kombinierte das nasse Kollodionverfahren mit dem Eiweissverfahren zu einem Trockenprozesse und stellte auf diese Weise Trockenplatten her, welche sehr schöne Resultate gaben. Sein Verfahren bestand darin, dass er eine Platte mit Jodsilberkollodion überzog, silberte, abwusch und dann mit einer Mischung von Albumin, Wasser, Jod- und Bromkalium übergoss. Die Platten wurden vor dem Gebrauche gesilbert, gewaschen und getrocknet, wodurch sie erst ihre Empfindlichkeit erhielten. Entwickelt wurde mit saurer Pyrogallollösung und Silbernitrat.

Kollodion-Emulsionen werden insbesondere für orthochromatische Aufnahmen verwendet. Es sind Emulsionen, welche Kollodion und Bromsilber enthalten, welches letztere mit gewissen Farbstoffen angefärbt wird, wodurch man dasselbe farbenempfindlich macht. Eine gute Vorschrift zur Herstellung einer solchen Emulsion wurde von Jonas[1]) im Laboratorium der k. k. graphischen Lehr- und Versuchsanstalt s. Z. ausgearbeitet; desgleichen rühren gute Vorschriften zur Herstellung von Kollodionemulsionen von Hübl[2]) u. A. her.

Die folgende Vorschrift zur Herstellung von Kollodionemulsion von Jonas, in der Weise modifiziert, dass an Stelle von Bromammonium Bromzink verwendet wird, giebt verlässliche Resultate.

Lösung I.	
Bromzink	80 g
Destilliertes Wasser	80 ccm
Absoluter Alkohol	800 „
Kollodion (4%)	1500 „
Eisessig	64 g

Lösung II.	
Silbernitrat	80 g
Destilliertes Wasser	50 ccm

Hierauf soviel Ammoniak als zur Lösung des entstandenen Niederschlages erforderlich ist und endlich 880 ccm Alkohol.

Im Dunkelzimmer wird Lösung II in dünnem Strahl in Lösung I gegossen, während man den Kolben schwenkt und schüttelt. Lösung II muss 40—50° C. besitzen. Die Emulsion muss sauer reagieren, andernfalls setze man etwas Eisessig zu. Dann wird eine Viertelstunde geschüttelt, eine Stunde stehen gelassen und darauf in die 4—5 fache Menge Wasser gegossen.

Das gefällte Bromsilberkollodion sammelt man auf einen Leinenfilter, bindet es ein und wäscht 1—2 Stunden in fliessendem Wasser. Dann presst man das Wasser ab, bringt in einen Glastrichter, übergiesst einige Male mit starkem Alkohol, presst abermals ab und löst in 2 Liter Aether-Alkohol (1200 Aether, 800 Alkohol) unter Umschütteln auf. Die erhaltene sahnige Emulsion ist erforderlichen Falles mit Aether-Alkohol zu verdünnen.

Die Emulsion ist ohne Farbstoff sehr unempfindlich, durch Zusatz von 0,5 g Narcotin in wenig Alkohol gelöst pro Liter Emulsion und Stehenlassen während einiger Tage gewinnt dieselbe sehr an Klarheit und Kraft (Hübl). — Die über Wolle filtrierte Emulsion wird entweder direkt mit Farbstoffen angefärbt oder es werden Platten damit

[1]) Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1892, S. 35. S. auch Handb. 8. Heft 1896. S. 418.
[2]) Hübl, die Kollodionemulsion 1894, Verlag von W. Knapp, Halle a. S.

überzogen und nach dem Erstarren der Schichte in den betreffenden Farbstofflösungen gebadet. Hübl empfiehlt die Emulsion mit $^1/_{10}$ Volumen Eosinsilberlösung zu versetzen. Diese Lösung wird bereitet durch Auflösen von 0,5 g Eosinsilber und 1 g Ammoniumacetat in 30 ccm Alkohol, Erwärmen am Wasserbade, nach erfolgter Lösung Verdünnen mit 120 ccm Alkohol, Zusätzen von 10 ccm Eisessig, 10 ccm Glycerin und Filtrieren. Man gelangt auch in der Weise zum Ziele, dass man die Emulsion pro Liter mit 25 ccm Tetrajodfluoresceïn in absolutem Alkohol (1:30) gelöst versetzt und sie vor dem Gebrauch längere Zeit stehen lässt. Die Platten werden damit übergossen, dann in einem neutralen Silberbade (2 bis 3:1000) gebadet und feucht exponiert.

Als Entwickler eignet sich der von Hübl zu diesem Zwecke empfohlene Glycinentwickler sehr gut, indem derselbe an und für sich schleierlos arbeitet. Der Entwickler wird bereitet, indem man:

Natriumsulfit krystallisiert	25 g
Wasser	40 ccm

in einer Porzellanschale erwärmt und

Glycin	10 g
Pottasche	50 g

einträgt; der erhaltene Brei wird zum Gebrauche mit Wasser (12—15 fache Menge) verdünnt und ist dann einige Male verwendbar.

Das Verstärken der Bilder erfolgt nach dem Fixieren und Waschen mit Metol-Silber oder Pyrogallol-Silber (s. S. 290). Das Abschwächen geschieht mittels des Quecksilbercyan- oder mittels des Jodcyanabschwächers (S. 273).

Versuche die Empfindlichkeit der ungefärbten Kollodionemulsion auf jene der Bromsilbergelatine zu erhöhen wurden wiederholt angestellt.

H. W. Vogel stellt durch Auflösen von Kollodionwolle in einer Mischung von Eisessig und Alkohol und von Bromsilber-Gelatineemulsion in demselben Lösungsmittel und Mischen der beiden Flüssigkeiten eine Kollodion-Gelatineemulsion her. Dieselbe ist empfindlicher als die normale Kollodionemulsion. Andere Vorschläge gehen darauf hinaus, Bromsilber in Gelatine zu emulsifizieren, wobei ein sehr empfindliches Bromsilber erhalten wird, dieses durch Ausschleudern von der Gelatine zu trennen und in Kollodion zu vertheilen; die Ausführung dieser Methoden ist jedoch mit Schwierigkeiten verbunden, so dass sie bis heute keine praktische Verwertung gefunden haben.[1])

Das Kollodion wird ferner zur Herstellung von Emulsionen für den Auskopierprozess benutzt, welche auf Barytpapier gegossen werden (Celloidinpapier) oder zur Herstellung von Diapositiv- und Opalplatten dienen.

Zur Herstellung von Celloidinpapier für normale Negative, d. h. solche, welche mit den gewöhnlichen Handelssorten von Celloidinpapier gute Kopien geben, eignet sich nach E. Valenta[2]) folgende Emulsion:

Lösung A.

Strontiumchlorid	10 g
Lithiumchlorid	5 "
Wasser	30 "
Alkohol	35 "

Lösung B.

Silbernitrat	22 g
Wasser	30 "
Alkohol	60 "

Lösung C.

Citronensäure	5 g
Alkohol	40 "
Glycerin	6 "

[1]) Eder's Handb. d. Photogr. 8. Heft. 1897 S. 384.
[2]) Photogr. Correspond. 1895, S. 378 und Atelier des Photogr., 1895 u. 1896.

350 Thle. 3 %iges Kollodion werden mit 15 ccm von Lösung A partienweise versetzt und geschüttelt. Dann werden bei gelbem Lichte 60 ccm von B in kleinen Portionen unter Schütteln und hierauf 50 ccm C und 50 ccm Aether zugegeben. Die Emulsion giebt, auf gutem Barytpapier vergossen, ein Celloidinpapier von einem Umfange der Gradation = 16° des Papierskalenphotometers von Sawyer. Es ist sehr empfindlich und tont in Tonbädern und Tonfixierbädern gut und gleichmässig. Bei flauen, verschleierten oder sehr dünnen Negativen, welche mit Albuminpapier nur sehr schlecht kopieren, erhält man noch brillante Bilder, wenn man eine Emulsion verwendet, welcher man vor dem Giessen Chromsäure oder Chromate zugesetzt hat. Setzt man z. B. zu der obigen Chlorsilberkollodionemulsion auf je 200 ccm 0,4 bis 0,8 ccm einer 10 %igen Chromsäurelösung zu, so färbt sich dieselbe orangeroth, und das mit ihrer Hülfe hergestellte Celloidinpapier kopiert um so härter, je mehr die Emulsion Chromsäure enthält. Analog der Chromsäure wirken Chromate, und zwar sind Calciumbichromat und Ammoniumbichromat am geeignetsten (Valenta). Die Papiere werden aber durch den Zusatz von Chromsäure resp. Chromaten zur Emulsion in der Empfindlichkeit gedrückt und gehen in Tonfixierbädern stark zurück. Diese Uebelstände werden vermieden und man erhält hart und brillant kopierende Celloidinpapiere, wenn man in obiger Normalemulsion das Strontium- und Lithiumchlorid ganz oder theilweise durch äquivalente Mengen von Kupferchlorid oder Uranylchlorid ersetzt. Diese Papiere kopieren brillant, gehen (insbesondere die Uranylchloridemulsionspapiere) in Tonfixierbädern nur wenig zurück und sind zweimal so empfindlich als Albuminpapier (Valenta).

Wird die Kollodionemulsion auf glänzendes Barytpapier gegossen, so erhält man ein glänzendes Celloidinpapier. Verwendet man als Unterlage Matt-Barytpapier[1]) und satiniert die erhaltenen Bilder nicht, so erhält man matte Schichten.

Die Matt-Celloidinpapapiere eignen sich vorzüglich als Ersatz des Platinpapieres, zu diesem Zwecke werden die Kopien vorerst im Goldtonbade schwach getont und dann im Platintonbade fertig getont, worauf man in 10 %iger Fixiernatronlösung fixiert und in fliessendem oder öfters gewechseltem Wasser auswäscht (siehe S. 200).

Vorschriften zur Herstellung von Chlorsilberkollodionauskopieremulsionen für Milchglasbilder (A) und Diapositive (B) giebt Haneke:[2])

	A	B
Kollodion 4 %ig	320 ccm	340 ccm
Aether	70 „	80 „
Silbernitrat	12 g	14 g
Wasser	14 ccm	16 ccm
Alkohol absol.	60 „	60 „
Calciumchlorid krystallisiert	2,5 g	2,8 g
Citronensäure	2,5 „	3,0 „
Wasser	6 ccm	6 ccm
Alkohol absol.	30 „	25 „

Untersuchung von Kollodionemulsionen.

Zur Prüfung von Kollodionemulsionen auf ihre Zusammensetzung empfiehlt Eder[3]) folgenden Vorgang:

a) Bestimmung des Silbergehaltes. Derselbe kann durch einfaches Glühen der trocknen Emulsion nicht genügend genau bestimmt werden, weil das in der Emulsion vorhandene Pyroxylin beim Erhitzen wohl nicht explodiert, meistens unter schwachem Verpuffen abbrennt, wodurch Verluste herbeigeführt werden. Das Verbrennen und Einäschern der Kollodionemulsion gelingt aber leicht und sicher, wenn man folgenden Kunstgriff anwendet. Man befeuchtet die in einem geräumigen Porzellan-

[1]) Sehr gutes derartiges Papier liefert die Firma Beneken in Löbau (Sachsen).
[2]) Das Celloidinpapier 1897. S. 90.
[3]) Dingl. polytechn. Journ. Bd. 239, S. 475.

tiegel befindliche getrocknete und gewogene Kollodionemulsion (ungefähr 1 g) mit konzentrierter Salpetersäure, erwärmt den Tiegel, bis die Salpetersäure verdampft ist, und erhitzt dann allmählich bis zum Glühen. Durch das Erwärmen mit Salpetersäure verliert das Pyroxylin die heftige Explosionsfähigkeit und verbrennt ruhig. Durch diese Operation erhält man Brom-, Chlor- oder Jodsilber in fast gänzlich unzersetztem Zustand als Glührückstand und dieser kann sofort gewogen und als das entsprechende Silbersalz in Rechnung gezogen werden. Genauer und zuverlässiger erscheint es aber, das Halogensilber durch Glühen mit kohlensaurem Natron-Kali zu Metall zu reduzieren und das regulinische Silber zu wägen.

b) Die Bestimmung des Bromsilbers neben Jod- und Chlorsilber ist in Kollodionemulsionen etwas weniger einfach als bei Gelatineemulsionen, da die Trennung dieser Silberverbindungen vom Kollodion nicht so leicht wie von Gelatine möglich ist. Am besten gelingt diese Bestimmung dadurch, dass man das Kollodion, wie vorhin beschrieben wurde, durch Glühen zerstört, den Glührückstand mit kohlensaurem Natron-Kali erhitzt, wobei sich metallisches Silber und Halogennatrium bildet. Laugt man die Masse mit Wasser aus, so kann in der Lösung Brom, Jod und Chlor neben einander nach den üblichen analytischen Methoden bestimmt werden. Genauere Resultate liefert folgender Weg: Die vom Aether-Alkohol befreite Kollodionemulsion wird mit einem grossen Ueberschuss von Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 längere Zeit erwärmt, wodurch das Pyroxylin aufgelöst wird und die Silberverbindung zu Boden fällt; diese wird dann gewaschen und weiter untersucht.

c) Bestimmung des Lösungsmittels. Eine Partie der Emulsion (50 bis 100 g) wird fraktioniert destilliert und auf diese Weise Aether und Alkohol annähernd getrennt. Man nehme auf vorhandene Essigsäure und Holzgeist (wohl nur in englischen Emulsionen) Rücksicht. — Als Kontrole muss der Trockenrückstand bei 100° bestimmt werden.

d) Untersuchung auf vorhandenes überschüssiges Silbernitrat oder auf überschüssiges lösliches Bromid oder Chlorid. Chlorsilber-Kollodionemulsionen enthalten fast immer (in so fern sie zum Kopieren ohne Entwicklung dienen), Bromsilber-Kollodionemulsionen häufig überschüssiges Silbernitrat (Gegensatz zur Gelatineemulsion). Von der Anwesenheit des überschüssigen Silbernitrates überzeugt man sich leicht dadurch, dass man eine Probe der Emulsion mit Wasser versetzt, wodurch flockiges, Bromsilber haltiges Kollodion ausgeschieden wird, und im Filtrat mit Salzsäure oder Kaliummonochromat auf Silbernitrat prüft. Ist solches vorhanden, so kann man es quantitativ bestimmen, indem man die Emulsion mit dem 8—10 fachen Volumen Wasser fällt, den flockigen Niederschlag sammelt, trocknet, neuerdings in Aether-Alkohol löst und die Lösung wieder mit Wasser fällt; in den vereinigten wässerigen Filtraten ist das Silbernitrat leicht quantitativ zu bestimmen.

In ähnlicher Weise bestimmt man in einer Bromsilberemulsion das etwa vorhandene überschüssige lösliche Bromid, bezieh. in einer Chlorsilberemulsion das überschüssige Chlorid. Eine gut gewaschene Emulsion soll nur Spuren davon enthalten.

Nicht selten kommt es (namentlich bei französischen Kollodionemulsionen) vor, dass eine Bromsilberemulsion etwas überschüssiges lösliches Chlorid (Alkalichlorid oder Chlorkalium, Chlorkobalt, Chorkupfer) enthält. Man kann dasselbe nach dem Fällen der Emulsion mit Wasser im Filtrat auffinden. In diesem Falle ist neben dem Bromsilber stets auch eine kleine Menge Chlorsilber enthalten; es werden nämlich öfters Bromsilberemulsionen mit überschüssigem Silbernitrat hergestellt und dann der Ueberschuss des letzteren durch Zusatz eines löslichen Chlorides ausgeschieden, wobei man beabsichtigt, an die Stelle des die Empfindlichkeit vermindernden, überschüssigen, löslichen Bromides ein weniger schädliches Chlorid zu bringen.

Celluloid.

Ein Gemenge von nitrierter Cellulose mit Kampher (40—50%), welches auf 65—130° C. erwärmt und gleichzeitig einem hohen Drucke unterworfen wird, giebt das unter dem Namen Celluloid bekanntes Rohmaterial zur Herstellung verschiedener Gegenstände.

Das Celluloid ist durchsichtig, elastisch, von hornartiger Konsistenz; es lässt sich warm in Formen pressen und auswalzen und wird beim

Reiben elektrisch. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit russender Flamme. Um es weniger feuergefährlich zu machen, wäscht man die nitrierte Wolle bei der Fabrikation mit Wasserglaslösung und setzt dem Celluloid Ammoniumphosphat zu oder knetet, wenn es sich nicht um durchsichtige Schichten handelt, mineralische Zusätze hinein. Das Celluloid wird zur Herstellung von „Films" (biegsamen Bromsilbergelatineplatten), von Druckplatten, von allen möglichen Galanterieartikeln, photographischen Tassen, Mensuren und dgl. verwendet.

Als Kitt für Celluloid verwendet man folgende Mischung: Gebleichter Schellack 6 g, Kampher 1 g und Alkohol 30 ccm. Durch Aneinanderpressen der vorher mit Eisessig befeuchteten Kittflächen lassen sich Celluloidstücke gleichfalls miteinander verkitten, doch muss der Druck ein längere Zeit anhaltender sein.

Die Fabrikation des Celluloids, wie es für die Filmserzeugung verwendet wird, geschieht wie folgend beschrieben: Man bereitet sich ein dickes Kollodion in der gewöhnlichen Weise. In demselben wird der sonst als Lösungsmittel gebräuchliche Aether durch 15—35 Thle. Kampher ersetzt. Diese Masse wird bis zur Pastenkonsistenz eingedampft, und die erhaltene Paste leicht erwärmt, zwischen Walzen ausgewalzt; die flüchtigen Lösungsmittel verdampfen bei diesen Prozeduren und das Celluloid (Kollodionwolle und Kampher) bleibt als durchscheinende hornartige Masse zurück. Berliner Fabrikate enthalten durchschnittlich 65 % Nitrocellulose, 33 % Kampher und ca. 2 % Aschenbestandtheile, Londoner Fabrikate dagegen 74 % Nitrocellulose, 23 % Kampher und ca. 3 % Asche.[1])

Die Herstellung der Transparentfilms der Eastman Compagnie erfolgt in der Weise, dass das Celluloid in Amylacetat oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel gelöst wird. Diese Lösung wird auf waagerechte Spiegelscheiben gegossen. Nach erfolgtem Trocknen wird die lichtempfindliche Schicht mit Hülfe der Giessmaschine aufgegossen und trocknen gelassen. Die fertigen Films werden in entsprechende Streifen geschnitten und aufgerollt auf Holzwalzen in den Handel gebracht. Die Erfindung der Transparentfilms soll von einem englischen Geistlichen (Reverend G. Goodwin) gemacht worden sein.[2])

Papier.

Die grösste Verwendung findet die Cellulose in der Papierfabrikation. Papier ist eigentlich nichts anderes als mehr oder weniger reine verfilzte Cellulose. Als Rohmaterialien zur Fabrikation von Papier dienen sehr verschiedene Materialien, wie z. B. Gewebereste (Lumpen, Hadern), Stroh, Holzschliff und Holzcellulose, Papierreste und dergl. Der betreffende Faserstoff wird auf chemischem, respektive mechanischem Wege fein vertheilt und in Wasser suspendiert, wodurch es möglich wird, durch Aufgiessen des Breies auf Siebe dünne, gleichmässige Schichten von Fasern zu erzielen, welche nach Entfernung des Wassers das Papier geben.

Das beste europäische Papier wird aus Leinen-, Hanf- und Baumwollenabfällen respektive derartigen Gewebeabfällen (Hadern) er-

[1]) Bull. Fabr. Pap. 1893.
[2]) Photogr. Arch. 1893. S. 122.

zeugt.[1]) Diese Materialien waren auch jene, welche vor 50—60 Jahren allein zur Papierfabrikation verwendet wurden. Da seit dieser Zeit der Papierverbrauch um das 5—6 fache gestiegen ist, die Produktion von Hadern aber nur wenig zugenommen hat, musste Ersatz für diese geschaffen werden.

Dieser Ersatz wurde in erster Linie im Holze der Koniferen und einiger Laubhölzer gesucht, welches das Rohmaterial zur Herstellung des sogenannten Holzschliffes und der Holzcellulose bildet. Das Holz wird zur Herstellung von Holzschliff gedämpft und mittels grosser Schleifsteine, an welche die Klötze mechanisch angedrückt werden, unter Zufluss von Wasser in eine feinfaserige Masse (Holzschliff) verwandelt. Zur Erzeugung von „Holzcellulose" zerkleinert man es mit einer Art Cirkularhobel und mit geriffelten Walzen, worauf es zuerst mit Dampf, dann mit Natronlauge und hierauf mit heissem Wasser behandelt wird (Natronverfahren), oder man verwendet zur Entfernung der Holzsubstanz und zur Reinigung der Fasern Sulfitlauge (Sulfitverfahren).

Die auf diesem Wege hergestellte Holzfaser wird Holzcellulose, auch kurzwegs „Cellulose" genannt.

Ausser Holz werden die Fasern des Getreide-, des Mais- und insbesonders jene des Espartostrohes in grossem Masse zur Papierfabrikation verwendet.

Die Erzeugung des Papieres geschieht entweder mit der Hand (Büttenpapier, geschöpftes Papier) oder, und dies ist heute die überwiegende Fabrikationsart, mittels Maschinen, welche Bogen oder Rollen, sogenanntes „endloses Papier", von beliebiger Breite liefern.

Die Fabrikation selbst zerfällt in mehrere Stadien. Zerkleinerung des Rohmateriales (Zerschneiden der Lumpen, Auflockern, Sieben, Kochen mit Lauge, Waschen) Zerfaserung in der Papiermühle (Stampfgeschirr — Holländer), wobei das Material unter Wasserzusatz zerfasert wird und die Form eines Breies (Stoff, Zeug) annimmt, welcher nur noch einer Verdünnung mit Wasser bedarf, um zur Fabrikation von Papier unmittelbar verwendet zu werden. Der ganze Prozess gliedert sich in zwei Abschnitte, indem zuerst sogenannter Halbstoff (Halbzeug) hergestellt wird, der, wenn es sich um die Herstellung von weissem Papier handelt, mit Chlor gebleicht und dann dem Ganzzeugholländer zugeführt wird, welcher die Zerfaserung beendigt. Um das in der Bleiche im Papierstoffe zurückgebliebene Chlor zu zerstören und die entstandene Salzsäure zu neutralisieren, setzt man beim darauf folgenden Waschen dem Wasser etwas Soda und sogenannte Antichlorpräparate zu. Es wurden als solche Natriumsulfit, Zinnchlorür, Natriumthiosulfat u. A. vorgeschlagen, das letztere Präparat wird heute meist zu diesem Zwecke verwendet, und ist Ursache, dass manche Papiere zu photographischen Zwecken unbrauchbar sind, indem Spuren desselben im Papiere bleiben und bei Verwendung zu Kopierzwecken oder als Karton störend

[1]) Die Japaner erzeugen aus den Fasern des Papiermaulbeerbaumes ein sehr festes vorzügliches Papier „Japanpapier", dessen beste Sorten in Japan Usayo oder Gampi genannt werden. Dasselbe eignet sich zu photographischen Zwecken sehr gut. (Ueber Präparation von Japanpapier siehe: Eder's Handb. der Photogr. XII. Heft. 1898. S. 114).

wirken. Der Ganzstoff wird im Holländer noch gebläut, um den Gelbstich des Produktes zu decken, und geleimt, welch' letztere Prozedur das Fliessen der Schrift am Papier verhindert und meistens in einem Zusatze von Harzseife und Thonerdesalzen besteht.

Man unterscheidet folgende Sorten von Papier: Packpapiere (Schrenz, ordinärste Sorte), zum Theil geleimt.

Druckpapiere (ungeleimt oder halbgeleimt).

Noten- und ungeleimtes Kupferdruckpapier, Goldschläger- und Seidenpapiere.

Schreib- und Zeichenpapiere.

Lösch- und Fliesspapier (Filtrierpapier) ist ein nicht gepresstes, lockeres, gewöhnlich durch Schöpfen hergestelltes Papier.

Seidenpapier ist ein dünnes ungeleimtes Papier mit glatter Oberfläche, Pauspapier, ein mit Leinölfirniss transparent gemachtes, sehr dünnes Papier. Pergamentpapier (vegetabilisches Pergament) ist ein sehr festes durchscheinendes Papier, welches durch Eintauchen von Filtrierpapier in eine Mischung von 2 Theilen Schwefelsäure und $^1/_4$ Theil Wasser, Auswaschen, Behandeln mit Ammoniak, nochmaliges Auswaschen und Trocknen über Walzen erzeugt wird.

Eine ganz spezielle Papiersorte von besonderer Reinheit ist das Rohpapier für photographische Zwecke. (Siehe S. 298).

Kartonpapiere werden aus den verschiedensten Materialien hergestellt. Für photographischen Gebrauch ist nur Leinen-, Baumwolle- oder Hanffaser zulässig. Sie sollen frei von Metallpartikelchen und von Fixiernatron sein und dürfen keine schädlichen Farbstoffe, (insbesonders keine schwefelhältigen) enthalten. Nach H. W. Vogel[1]) prüft man derartige Kartons in der Weise, dass man frischen Kleister mit 5 % Eisessig versetzt und damit gut fixierte und gewaschene Silberbilder auf den Karton klebt. Enthält das Kartonpapier schädliche Substanzen, so entstehen nach 24 Stunden bereits gelbe Flecken auf den Bildern.

Das Barytpapier und Kreidepapier, welches zur Fabrikation von Emulsionskopierpapieren dienen soll, ist ein geleimtes photographisches Rohpapier, welches mit einer Schichte aus Leim und Bariumsulfat resp. Calciumcarbonat überzogen (gestrichen) wurde und durch entsprechendes Satinieren eine glänzende Oberfläche erhalten hat. Man verlangt von derartigen Papieren dass dieselben eine gleichmässige Schichte aufweisen und dass das Bariumsulfat in derselben in möglichst feinkörnigem Zustande und möglichst gleichmässig vertheilt enthalten sei.

Die Barytschichte muss in soweit unlöslich in Wasser sein, als das Papier, wenn man es in eine Schale Wasser legt, keine Trübung desselben veranlassen darf. Eine solche Trübung darf erst nach längerem Liegen des Papieres in Wasser und dann nur erfolgen, wenn man die Barytschichte mit dem Finger reibt.

Die Unlöslichkeit der Barytschichte wird durch Zusätze von Alaun, resp. Chromalaun zur leimhältigen Masse, wie selbe beim Streichen des

[1]) Handb. d. Photogr. I. Thl. 1890, S. 313.

Papieres Verwendung findet, bewirkt. Formaldehyd als Härtungsmittel wirkt ungünstig (Lilienfeld)[1].

Die Barytschichte darf keinerlei Substanzen enthalten, welche fähig sind, Silbersalze zu reduzieren, da die damit hergestellten Kopierpapiere sonst nicht lange haltbar sind. Man prüft das Barytpapier diesbezüglich in der Weise, dass man es mit destilliertem Wasser auskocht und zum Filtrate einige Tropfen ammoniakalische Silberlösung fügt. Es darf keine Bräunung entstehen.

Beim Biegen von Barytpapier darf sich kein Brechen der Schichte zeigen, diese selbst muss eine gewisse Widerstandsfähigkeit aufweisen. Endlich soll die Barytschichte verhindern, dass Silbersalze aus der Emulsionsschichte zum Papier, durchdringen. Vortheilhaft zum letzteren Zwecke erweisen sich Zusätze von gewissen organischen Säuren (Citronensäure, Weinsäure) zur Barytmasse; so hergestellte Papiere geben sehr gut haltbare Kopierpapiere, indem das Silbersalz, bevor es zum Papier gelangt, unlöslich gemacht und so eine Bräunung des Papieres hintangehalten wird.

Manche photographische Papiere (wie Albumin- und Kreidepapier) sind häufig gefärbt (rosa, pensée); zu diesem Zwecke sollen nur haltbare (lichtechte Farbstoffe) verwendet werden. Man prüft solche Papiere auf deren Lichtechtheit am besten in der Weise, dass man einen Streifen des Papieres mit einem zweiten Streifen Papier zur Hälfte bedeckt in einem Kopierrahmen einlegt und dem Sonnenlichte aussetzt. Ist die betreffende Farbe nach Verlauf von 3—4 Tagen ausgebleicht, so ist sie lichtunecht. Die gleiche Probe kann auch für in der Masse gefärbte Druckpapiere angewandt werden, wobei man dieselben jedoch 8 Tage der Wirkung des Lichtes aussetzt, im Winter sogar die doppelte bis dreifache Zeit; es darf kein merkbares Verblassen eintreten, wenn das betreffende Druckpapier für Plakatdruck oder dergl. dienen soll.

Zur Herstellung von photographischen Rohpapieren sollen nur die besten Hadern (Leinen) verwendet werden, ferner ist das Vorhandensein von Metalltheilchen zu vermeiden und ebenso darf das Papier kein Fixiernatron und keine Silbersalze reduzierende Substanzen enthalten.

Papier, welches direkt als Grundlage zur Herstellung von photographischem Kopierpapier dienen soll, muss eine homogene, gleichmässig feste Schichte darstellen (siehe S. 301), es darf die zur Präparation verwendeten Chemikalien nicht zu tief eindringen lassen (flaue Bilder), sondern muss dieselben an der Oberfläche erhalten und dabei gleichmässig aufnehmen.

Die Druckpapiere und Schreibpapiere enthalten häufig Holzcellulose, billige Sorten auch Holzschliff und insbesondere der letztere ist die Ursache, dass diese Papiere einerseits dem Vergilben im Lichte ausgesetzt sind und andererseits, wenn Spuren von Säuren in der Papiermasse geblieben sind, leicht brüchig werden. Es ist daher von Wichtigkeit, dass man Papier, das zu photographischen Zwecken verwendet werden soll prüft, ob dasselbe Holzstoff enthält oder ob es holzstofffrei

---

[1]) Photogr. Corresp. 1898. S. 529.

ist. Die Prüfung wird am besten auf mikroskopischem Wege vorgenommen (siehe S. 302), da die Prüfung mit einer der bekannten Holzstoffreaktionen (Seite 302) wohl Aufschluss darüber giebt, ob das fragliche Papier verholzte Zellen enthält, aber wenn es sich um den Nachweis von gebleichter Natron- oder Sulfitcellulose handelt, wie dies unser Fall ist, gänzlich im Stiche lässt.

Die Prüfung auf Metallpartikelchen geschieht am einfachsten mit Zuhilfenahme einer Loupe. Als Reagenz kann man sich einer Lösung von Ferrocyankalium bedienen. Man taucht das Papier zuerst in Wasser, welches geringe Mengen (1 %) Salpetersäure enthält und dann in die Auflösung von Ferrocyankalium, worauf man das Papier auf einer Glasplatte ausbreitet und mit der Loupe untersucht. Eisentheilchen geben sich durch blaue, Messing- oder Kupferpartikel durch braune Färbung zu erkennen.

Die Aufgabe, Kartons, welche zum Aufcachieren von Photographien gedient haben, auf das Vorhandensein von Broncestaub zu prüfen, wird den Photochemikern öfter gestellt. Der Broncestaub gelangt zumeist durch Abtrennung von kleinen Partikelchen der Goldschrift beim Abscheuern oder durch unvorsichtige Behandlung beim Einstauben mit Goldbronce auf die Kartonschichte.

Echte Goldbronce ist unschädlich, dagegen bewirkt das sogenannte Mussivgold (siehe S. 175) das Entstehen gelber Punkte bei Albuminkopien, welche auf solche Kartons geklebt werden.

Auch bei Anwesenheit von falscher, kupferhältiger Goldbronce und Verwendung von saurem Kleister entstehen gelbliche Punkte auf Albuminbildern.

Zur Prüfung legt man das Bild auf Wasser, löst es sorgfältig ab und untersucht ob die Lage der Partikelchen am Karton mit jener der Flecken am Bilde übereinstimmt, in welchem Falle man unterm Mikroskope unter Benutzung chemischer Reaktionen die Natur der Partikel zu ermitteln trachtet.

Die Prüfung auf Fixiernatrongehalt, welcher durch Schwefelabscheidung zur Fleckenbildung Veranlassung geben könnte, ist in der Weise auszuführen, dass man das fragliche Rohpapier zerschneidet, mit Wasser auszieht, den wässerigen Extrakt und daneben eine gleiche Menge destilliertes Wasser mit so viel Jodstärkelösung[1]) versetzt, dass das Wasser eben schwach blau gefärbt wird. Zeigt das mit der gleichen Menge Jodstärkelösung versetzte Extrakt noch keine oder eine hellere Blaufärbung, so ist es jedenfalls fixiernatronhältig. Prüfung auf reduzierende Substanzen siehe S. 300.

Die Leimung des Papieres ist von Wichtigkeit, wenn es sich um die Herstellung von gewissen Mattpapieren (Salzpapieren) handelt. Sie wird von der Fabrik unter Zuhilfenahme von Stärke, Gelatine und Alaun oder Harzseife und Alaun vorgenommen. Von der Leimung hängt in vielen Fällen bei Salzpapieren u. dgl. die Brillanz des Bildes ab; um den Erfolg in der genannten Richtung zu sichern, wird das Papier, welches zur Herstellung von stumpfen Silberkopien dienen soll, gewöhnlich einer zweiten Leimung unterzogen, welche in einer Behandlung mit Stärke (Arrow-rootpapier), Gelatine oder Harzen (Valenta's Harz-

[1]) Zur Bereitung einer solchen Lösung werden 5 g Stärke mit 100 ccm Wasser in einer Reibschale verrieben und die entstandene milchige Flüssigkeit unter Umrühren in 900 ccm kochendes Wasser partienweise gegossen. Die schwach trübe Lösung wird filtriert und kalt mit soviel Jod-Jodkaliumlösung versetzt, dass sie intensiv blau gefärbt ist.

emulsionspapier) besteht; dadurch wird das Eindringen der Salzlösungen und damit auch des Bildes in die Tiefe verhindert und die Kopien werden kräftiger und brillanter.

Photographische Rohpapiere müssen endlich eine gewisse Festigkeit besitzen (siehe S. 301) und darf der Aschengehalt derselben 2 % nicht überschreiten.

Das Rohpapier für photographische Zwecke liefern heute fast ausschliesslich zwei grosse Fabriken, jene von Blanchet Kleber frères in Rives bei Grenoble (Rives-Papier) und jene von Steinbach in Magdeburg.

An Papiersorten, welche zum Verpacken lichtempfindlicher photographischer Präparate verwendet werden, können zwar nicht jene Anforderungen gestellt werden, welche man an photographische Rohpapiere stellt, wohl aber müssen dieselben frei von Sulfiten oder Thiosulfaten sein und dürfen keine auf Silbersalze wirkenden Substanzen enthalten.

E. Vogel[1]) empfiehlt zur Prüfung solcher Papiere dieselben mit destilliertem Wasser auszukochen und die filtrierte Lösung mit einigen Tropfen ammoniakalischer Silbernitratlösung zu versetzen. Es darf keine Trübung eintreten. Oder man legt einen Streifen des zu prüfenden Papieres auf die Schichte einer Bromsilbergelatinetrockenplatte und bedeckt diese mit einer zweiten derartigen Platte, dass der Streifen Papier mit der Schichte beider Platten in Kontakt befindlich ist. Dann legt man das ganze in eine lichtdichte Kassette und lässt es bei Lichtabschluss 8 bis 10 Tage liegen. Die Platten dürfen beim Entwickeln kein Bild des Streifens geben.

Nach dem Untersuchungen E. Vogels erwies sich Filtrierpapier, Seidenpapier und vor allen mit Paraffin getränktes Seidenpapier als Zwischenlage am geeignetsten.

Die Trockenplatten werden gewöhnlich in schwarzes Papier eingehüllt, welches zwar mit der Schichte nicht direkt in Berührung kommt, aber das Entstehen von Randschleiern bewirken kann, wenn es reduzierende Stoffe gasartiger Natur abgiebt. Man prüft solche Papiere, indem man 2 Platten Schichte an Schichte legt, in das Papier wickelt und nach 14 Tagen entwickelt, wobei sie, wenn sie sonst schleierfrei arbeiten, keinen Randschleier zeigen dürfen.

Für die Zwecke des Buchdruckes sollen Papiersorten gewählt werden, welche bei genügender Festigkeit keine Stoffe enthalten, die das Vergilben oder Brüchigwerden des Papieres im Laufe der Jahre zur Folge haben könnten. Für die Bildherstellung mittels der verschiedenen Arten von Druckverfahren muss, da diese Bilder ja doch häufig (oft beständig) dem Lichte ausgesetzt werden, überdies darauf Rücksicht genommen werden, dass dieselben keine Stoffe enthalten, welche ein Vergilben des Papieres unter dem Einflusse des Lichtes zur Folge haben könnten. Aus dem Gesagten geht hervor, dass

[1]) H. W. Vogel Handb. d. Photogr. Berlin 1890, S. 314.

für bessere Bücherwerke und für Illustrationsdruck Papiere, welche Holzschliff enthalten, absolut auszuschliessen sind.

Zusätze von Holzcellulose zur Papiermasse sind für billigere Drucksorten zulässig; für Illustrationsdruck dagegen sollte, wenn nicht sogenanntes „Kreidepapier" benutzt wird, dessen Papierunterlage, wenn es für Druckzwecke bestimmt ist, häufig Holzcellulose enthält, nur reines Hadernpapier genommen werden.

Die Prüfung der Papiere, welche für obige Zwecke bestimmt sind, hat sich zu erstrecken auf: Festigkeit, Dehnbarkeit, Dauerhaftigkeit, Zähigkeit, Dicke, mikroskopische und chemische Eigenschaften, Leimung, Füllung und Färbung.

Unter Festigkeit versteht man gewöhnlich den Widerstand gegen das Zerreissen und dieselbe steht mit der Lönge der Fasern, sowie mit deren Widerstandsfähigkeit im innigen Zusammenhange. Je länger die Fasern sind und je weniger dieselben durch die Operation des Zerfaserns, Bleichens u. s. w. der Rohstoffe angegriffen wurden, desto fester wird das Papier sein. Gegenwart von verholzten Fasern beeinflusst die Festigkeit wesentlich.

Zur Bestimmung jener Festigkeit, welche ein Papier in der Längsrichtung der Fasern besitzt, wird dasselbe in eine Anzahl von Streifen zerschnitten und zwar nach verschiedenen Richtungen (Länge, Breite, Diagonale) und es werden je 5 solcher Streifen von bestimmten gleichen Dimensionen in geeigneten Vorrichtungen (Zerreissmaschinen)[1]) einem steigenden Zuge ausgesetzt, bis der betreffende Streifen zerreisst. Man erhält auf diese Weise eine Zahl K (Gramme), mit deren Hülfe man nach der Gleichung $R = \frac{K}{g \cdot m} \cdot 1000$ (wobei g das Gewicht eines qm Papier in Grammen, m die Breite des Streifens in Millimetern bedeutet) die Reisslänge R d. i. jene Länge (in Metern), welche das Papier haben müsste, um durch sein eigenes Gewicht zu zerreissen, ermittelt.

Die zu photographischen Zwecken dienenden Papiere müssen eine ziemlich grosse Reisslänge und geringe Dehnung besitzen, da im anderen Falle bei den verschiedenen Operationen welche mit den Kopien vorgenommen werden, die Bilder Verzerrungen u. dgl. aufweisen würden.

Nach Hoyer[2]) gilt folgende Skala für das Verhalten verschiedener Papiersorten bei Zerreissversuchen:

Papiere	unter 2000 m Reisslänge	erhalten das Prädikat:	schlecht
„	mit 2000—2500	„ „ „ „	mittelmässig
„	„ 2500—3000	„ „ „ „	ziemlich gut
„	„ 3000—4000	„ „ „ „	gut
„	„ 4000—5000	„ „ „ „	sehr gut
„	„ 5000—6000	„ „ „ „	vorzügl. gut

[1]) Solche Apparate wurden von Horak in Wiener Neustadt (Dasimeter), ferner von Beck, Reusch, Teclu u. A. konstruiert; sie geben nebst der Bruchbelastung auch gleichzeitig die Dehnung an, welche das Papier bei der betreffenden Belastung erleidet. Die Dehnung bei der Bruchbelastung wird „Bruchdehnung" genannt.

[2]) Das Papier, München 1882, S. 27.

Bei Druckpapier soll auch die **Flächenfestigkeit** d. h. der Widerstand gegen senkrecht zur Oberfläche wirkende Kräfte bestimmt werden; dies kann in einfachster Weise mit Hülfe des **Tecluschen Kreisreissprüfers** geschehen.

Derselbe besteht aus einem Kegel mit scharfer Stahlspitze, welche gegen die Oberfläche des zu prüfenden Papieres aus bestimmter Höhe fallen gelassen wird und dasselbe durchlöchert. Je nach dem Widerstande des Papieres dringt der Kegel tiefer oder weniger tief ein, wodurch ein Resultat für das Festigkeitsverhältnis gefunden werden kann. Es ist der Reisswiderstand des fallenden Kegels $W = \frac{Z}{T}$, wobei Z eine Konstante ist und T die Tiefe des Eindringens bedeutet. Z lässt sich für den betreffenden Apparat mittels folgender Formel berechnen:

$$Z = \frac{P \cdot H \cdot D.}{S}$$

(P = Gewicht, H = Höhe des Falles, D = Durchmesser und S = Länge einer Seite des fallenden Kegels).

Die **Dicke des Papieres** wird am besten nach **Teclu** mittels eines für diese Zwecke eingerichteten Mikroskopes bestimmt; für rohere Bestimmungen verwendet man das sogenannte **Piknometer**.[1])

Die Dauerhaftigkeit eines Papieres hängt in erster Linie von der grösseren oder geringeren Unveränderlichkeit des zur Herstellung verwendeten Materiales ab. Ueber die Art desselben giebt die mikroskopische Untersuchung Aufschluss[2]). Die Form der Fasern ist für das betreffende Material zumeist charakteristisch, ausserdem können zur Kontrolle noch folgende mikrochemische Reaktionen Verwendung finden: Die Fasern werden entleimt und dann mit einer rubinrothen Jodjodkaliumlösung und verdünnter Schwefelsäure behandelt. Es werden rothviolett bis weinroth: Baumwolle, Flachs, Hanf, gebleichte Jute, Ramié, Papiermaulbeerbaum (Inhaltsmassen werden gelb), — blau bis graublau: gebleichte Holzcellulose, — blassblau bis farblos: schlecht gebleichte Holz- oder Strohcellulose, — rothviolett und blau: Faserelemente von Mais und Espartostroh (Epidermis rothviolett, Gefässe blau), — dunkelgelb: (Holzschliff, rohe Jute etc).

Die **Prüfung auf das Vorhandensein von verholzten Zellen im Papier** geschieht in der Weise, dass man dasselbe mit einer Lösung von **Anilinsulfat** oder einer solchen von **salzsaurem Naphtylamin** oder mit **Phloroglucinlösung und Salzsäure** betupft. — Beim Vorhandensein von Holzschliff erhält man mit den ersteren Reagentien eine gelbe resp. gelbrothe Färbung, mit dem letzteren Reagens eine Rothfärbung. Aus diesen Reaktionen kann man den Schluss ziehen, dass das fragliche Papier entweder Holzschliff oder die rohen Fasern von Jute, Hanf, Esparto u. dgl., nicht aber, dass es auch keine Holzcellulose oder die gebleichten Fasern der genannten Materialien enthält. Es muss also, wenn es sich um den Nachweis von Holzcellulose handelt, unbedingt das Mikroskop zur Untersuchung herangezogen werden. (Siehe oben).

An diese Untersuchungen schliesst sich die Prüfung des fraglichen Papieres auf seine Leimung, die Aschengehaltsbestimmung und die Untersuchung auf Füllung und Färbung des Papieres an.

---

[1]) Näheres siehe **Hoyer**, „Das Papier“, 1882.

[2]) Siehe J. **Wiesner**, Rohstoffe, Wien 1867, auch E. **Kirchner**, „Das Papier“ 1. u. 2. Thl. Rohstofflehre, 1897.

Die Prüfung auf die Art der Leimung wird in der Weise durchgeführt, dass man 5 bis 10 g Papier mit 100—120 ccm Wasser so lange kocht, bis das Wasser nur noch ein Volumen von 25 ccm einnimmt, und nun 5 ccm 5 %ige Natronlauge und 5 ccm einer 1 %igen Quecksilberchloridlösung zusetzt. Die Flüssigkeit färbt sich rothgelb von ausgeschiedenem Quecksilberoxyd und dieses wird, wenn thierische Leimung im Papiere vorhanden ist, bei 3—5 Minuten andauerndem Kochen zu metallischem Quecksilber reduziert, wobei sich die Flüssigkeit grau färbt Bei Gegenwart von Harz und Abwesenheit von Leim ändert sich die gelbrothe Farbe höchstens in gelbgrün — jedoch tritt keine Reduktion ein (Hoyer a. a. O.).

Harzgeleimtes Papier giebt mit absolutem Aether, welcher etwas Eisessig enthält, einen Fleck, dessen Rand nach dem Eintrocknen durchscheinend wird.

Das Harz bei Harzleimung lässt sich quantitativ bestimmen, wenn man 2 g Papier (bei 100° C. getrocknet) mit absolutem Alkohol, welchem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt wurden, mehrmals auskocht, das Filtrat zur Trockene bringt, den Rückstand wägt, verascht und die Asche in Abzug bringt.

Stärkeleimung lässt sich in der abgekühlten Abkochung des Papieres mit wenig Wasser durch Jodlösung leicht nachweisen (Blaufärbung).

Die Leimung der Papiere steht im innigen Zusammenhange mit deren Durchlässigkeit für Flüssigkeiten: je besser geleimt ein Papier ist, desto weniger durchlässig wird es sein. Man kann deshalb durch eine einfache Probe sich von der Güte der Leimung überzeugen, indem man das betreffende Papier mit einer Eisenchloridlösung (5 %ig) betupft, eintrocknen lässt und die andere Seite mit Tanninlösung (0,5 %ig) bestreicht. Je besser die Leimung war, desto langsamer treten Färbungen auf; gut geleimtes Papier darf keine schwarzen Flecken auf der mit Eisenchlorid benetzten Seite zeigen.

Die Aschenbestimmung wird am besten in einer gewogenen flachen Platinschale durchgeführt. Man äschert eine gewogene Menge Papier (bei 100° C. getrocknet) in kleinen Partien ein, glüht den Rückstand, lässt erkalten und wägt wieder. Eine qualitative Untersuchung der Asche giebt Aufschluss über die Art der Füllstoffe.

Der Zusatz von anorganischen Füllstoffen, wie Thonerdeverbindungen (Chinaclay, Pfeifenerde, Leuzin, Bleichererde), Gyps (Annaline, Pearlhardening, Milchweiss) Schwerspath, Zinkweiss, Infusorienerde u. s. w. hat den Zweck, dem Papiere ein sehr weisses Aussehen und grosse Glätte zu ertheilen, indem diese Stoffe die Poren füllen, wodurch das Papier dichter und satinierfähiger wird. Enthalten die Papiere einen mässigen Zusatz von solchen Füllstoffen, so leidet die Qualität darunter nur wenig oder nicht, während bei grösseren Zusätzen die Qualität sehr leidet; auch hat die Gegenwart von grossen Mengen harter mineralischer Stoffe im Papiere bei Druckpapieren eine raschere Abnutzung des Letternsatzes zur Folge.

Der Aschengehalt bei guten Druckpapieren überschreitet selten 16 %. Eine Ausnahme machen die für Illustrationsdruck (Autotypie, Glanzlichtdruck, Lithographie u. A.) bestimmten glatten Brokat- oder Barytpapiere, welche auf der zu bedruckenden Seite mit einem Ueberzuge von feinstgeschlemmter Kreide, Bariumsulfat, Kaolin u. dgl. unter Zuhilfenahme eines Bindemittels versehen werden und insbesondere bei Kupferautotypien wegen ihrer absolut glatten Oberfläche alle Feinheiten und Details der Aetzung sehr gut wiederzugegeben geeignet erscheinen.

Stärke, Amylum $C_6H_{10}O_5$, MG. = 162, ist in allen assimilierenden Pflanzen enthalten und wird in den Chlorophylkörnern aus der aufgenommenen Kohlensäure gebildet; insbesondere reich an Stärke sind die Nahrungsspeicher der Pflanzen (Getreidekörner, Knollen der Kartoffel u. s. w.). Stärke stellt ein weisses, geschmack- und geruchloses Pulver dar, das unter dem Mikroskop besehen sich aus kleinen Körnern bestehend erweist, welche eine deutliche Struktur zeigen; in kaltem Wasser, Alkohol und Aether ist die Stärke unlöslich, beim Erwärmen des Wassers über eine gewisse Temperatur, ca. 70°, beginnt sie zu quellen und verwandelt sich dabei in eine gallertartige durchscheinende Masse, den Stärkekleister. Jod färbt Stärke und Stärkekleister bei gewöhnlicher Temperatur blau (Reaktion auf Stärke, Jodstärkekleister). Diese Färbung verschwindet beim Erwärmen und kehrt beim Erkalten wieder zurück. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Behandeln mit Malzaufguss, wird die Stärke in Zucker umgewandelt. Kalte konzentrierte Salpetersäure verwandelt Stärke in Nitrostärke (Xyloidin). Beim Erhitzen mit sehr kleinen Mengen Salpetersäure auf 110° C. entsteht Dextrin.

Stärke findet in der Photographie vielfach Anwendung. Der Stärkekleister wird zum Aufcachieren von Photographien verwendet.

Zu diesem Zwecke wird 1 Thl. Weizenstärke mit 2—3 Thln. Wasser verrieben in 6—8 Thle. siedendes Wasser gegossen und verrührt. Zur Erhöhung der Haltbarkeit wurde empfohlen, 2 %ige Thymollösung zuzusetzen, doch ist es besser, stets frischen Kleister zu verwenden und keine Zusätze zu geben.

Für Aristokopien mit Hochglanz verwendet man, um das „Durchschlagen" zu verhindern, Gemenge von Kleister mit Dextrin-, Gummi- oder Leimlösung.

Beim Erwärmen von Kleister mit Alkalien geht das Stärkemehl in Lösung. Klebemittel, welche so in Lösung gebrachte Stärke enthalten und daher stark alkalisch reagieren, sind für photographische Zwecke unbrauchbar.

Stärkehaltige Klebemittel des Handels sind z. B. folgende:

1. 4 Thle. Gummi arabicum werden in so viel Wasser gelöst, als zur Herstellung von Kleister mit 3 Thln. Stärke nöthig ist; diese mit dem Gummi verrührt, 1 Thl. Zucker zugefügt und das Ganze bis zur völligen Verkleisterung auf dem Wasserbade behandelt. (Winchel's Klebemittel);

2. Kollodine ist ein mittels Alkalien löslich gemachter Stärkekleister, reagiert stark alkalisch und lässt das Stärkemehl nur noch sehr undeutlich erkennen. Ein analoges Produkt ist das Triticine;

3. Stafforts „White Pasta“ ist ein aus Dextrin, Stärke und Wasser bestehendes Klebemittel für photographische Zwecke, welches ausser dem Glycerin Borsäure und Thymol enthält; es hat die Konsistenz von Stärkekleister.

Arrow-root-Stärke (aus den Knollen von Maranta arundinacea und anderen tropischen Pflanzen bereitet) wird zum Präparieren von photographischen Papieren verwendet — (Arrow-root-Papier — Marantapapier, (siehe S. 102).

Vogel empfiehlt zur Herstellung von Arrow-root-Papier folgende Vorschrift:

Arrow-root 350, Wasser 1000, Chlornatrium 20 Thle. — Das mit Wasser verriebene Arrow-root wird in den Rest siedendes Wasser unter Umrühren gegossen und das Chlornatrium zugesetzt. Der erhaltene Kleister wird mittels eines Schwammes oder Pinsels auf photographisches Rohpapier aufgetragen und mit einem „Vertreiber“ (breiter Haarpinsel) ausgeglichen.

Der Gelatineemulsion zugesetzt bewirkt Stärke das Entstehen matter Schichten und findet in Folge dieser Eigenschaft Anwendung bei Herstellung von lichthoffreien Platten, matten Kopierpapieren (Prestwich)[1]), Bromsilbergelatinepapier und Bromsilberleinwand für Malerzwecke (J. Junk in Berlin D. R. P. Nr. 83049)[2]).

Jodstärke (siehe S. 299) wurde von H. W. Vogel als Reagenz auf die Anwesenheit von Fixiernatron empfohlen.

Stärkeähnliche Körper sind das Lichenin (im isländischen Moos enthalten, färbt sich mit Jodlösung schmutzig blau), das Inulin (in den Knollen der Georginen, färbt sich mit Jodlösung gelb), das in der thierischen Leber vorfindliche Glycogen und die Gelose.

Isländisches und irländisches Moos werden zur Herstellung von sogenanntem Algeïnpapier (mit der chloridhältigen Abkochung präpariertes Papier), ferner einer lichtempfindlichen Schichte auf verschiedenen Stoffen, Leder u. dgl., verwendet.

Derartige Präparate bringt die Firma Cobenzl in Höchst am Main in den Handel. — Nach Versuchen, welche an der k. k. graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in der genannten Richtung durchgeführt wurden, erzielt man gute Resultate, wenn man die zu präparierenden Stoffe mit einer 1 %igen Abkochung von irländischem Moos, welche 1 % Chlornatrium enthält, während einer Stunde behandelt, dann trocknet und in einem Silberbade (1:25) eine Minute lang sensibilisiert, trocknet, mit Ammoniak räuchert und kopiert.[3]) Die Kopien sind wie solche auf Albuminpapier zu behandeln.

Abkochungen von isländischem und irländischem Moos finden ferner Anwendung zur Bereitung von Emulsionen; Zusätze solcher Dekokte zur Gelatineemulsion verhindern das Kräuseln der Gelatineschichte bei den Platten und wirken konservierend (Fr. Wilde)[4]).

Die sogenannte Gelose, $C_6 H_{10} O_5$ bildet den Hauptbestandtheil des Agar-Agars, welcher auch unter dem Namen chinesische Gelatine oder vegetabilische Gelatine im Handel vorkommt. Das Agar-Agar wird aus verschiedenen Meeresalgen hergestellt und bildet entweder parallelopipedische Stücke von quadratischem Querschnitt und sehr lockerer Beschaffenheit oder dünne verworrene Fäden; es ist weiss oder gelblich gefärbt und giebt beim anhaltenden Kochen mit Wasser eine rasch erstarrende Gallerte. Agar-Agar findet zur Vorpräparation

---

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1895, S. 458, 476.
[2]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1896, S. 482.
[3]) Eders Handb. d. Photogr. 1898, 12. Heft, S. 117.
[4]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1892, S. 209.

photographischer Papiere, ferner in der Emulsionsbereitung als theilweiser Ersatz der Gelatine Verwendung.

W. Rebikow nahm ein Patent auf ein Verfahren Agar-Agar zu diesem Zwecke brauchbar zu machen.[1])

Dextrin, Stärkegummi, $C_6H_{10}O_5$, MG. = 162, entsteht aus Stärke durch Erhitzen derselben für sich oder mit wenig Salpetersäure; es ist amorph (pulverförmig oder in gummiartigen Stücken) im reinen Zustande geruch- und geschmacklos, in Wasser löslich zu einer gummösen klebrigen Flüssigkeit, deren Klebrigkeit durch Zusatz von Thonerdesalzen erhöht wird. Dextrin reduziert Fehlingsche Lösung selbst in der Hitze nicht und ist nicht direkt vergährbar; es giebt mit Dichromateu Gemenge, welche lichtempfindlich sind. Ein solches Gemenge von Dextrin mit Kaliumdichromat bräunt sich unter dem Einflusse des Lichtes und verliert zugleich seine hygroskopischen Eigenschaften (siehe S. 166). Vom Gummi arabicum (s. unten) unterscheidet es sich dadurch, dass Chromatgummi im Lichte seine Löslichkeit verliert, während das Chromatdextrin löslich bleibt. Eder.[2])

Das Dextrin dient häufig als Surrogat für arabisches Gummi; es wird im Einstaubverfahren (siehe S. 167) ebenso wie dieses angewendet und wurde von Liesegang,[3]) Krüger,[4]) Window,[5]) Wratten[6]) u. A. zu diesem Zwecke empfohlen. Auch in der Photolithographie findet es Verwendung, ferner als Klebemittel mit Alaun und Zucker in wässeriger Lösung zum Aufziehen von Aristohochglanzbildern.

Dextrinchromatlösung kann zur Präparation von Kupferplatten für den Emailprozess verwendet werden, desgl. für die Herstellung photographischen Umdruckpapieres. Es kann ferner als Zusatz zur Aetzflüssigkeit für Zinkätzung im „kalten Emailverfahren“ statt Gummilösung verwendet werden.

V. Turatti[7]) empfiehlt Dextrin- oder Gummilösungen zur Verhinderung des Rauhwerdens der Oberfläche beim Aetzen von erhitzten und dadurch krystallisch gewordenen Zinkplatten der Aetzflüssigkeit zuzusetzen, wodurch, wenn ausserdem eine schlammabsetzende Aetzflüssigkeit verwendet wird, glatte Aetzungen erzielt werden können.

Arabin (Gummi), $2\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$ bildet den Hauptbestandtheil des arabischen Gummi. Dieses ist das durchscheinende bis durchsichtige Sekret verschiedener Pflanzen. Es bildet farblose bis braun gefärbte runde Stücke, welche sich im gleichen Gewichte Wasser zu einer schleimigen zähen Flüssigkeit von hoher Klebekraft lösen.[8]) Die Lösung wird durch Alkohol gefällt; sie giebt mit Dichromaten versetzt ein Gemenge, welches nach dem Eintrocknen eine lichtempfindliche Schichte liefert. Bei

---

[1]) Photogr. Arch. Bd. 32, 1891, S. 141.
[2]) Die Reaktionen der Chromsäure und Chromate. Siehe auch S. 160 dieses Buches.
[3]) Photogr. Arch. Bd. 10, 1869, S. 3.
[4]) Die Pyrophotographie, Berlin 1872, S. 60.
[5]) Photogr. Arch. Bd. 12, 1871, S. 72.
[6]) Photogr. Mitthlg. Bd. 11, S. 113.
[7]) Photogr. Corresp. 1897, S. 269.
[8]) Die Klebekraft des arabischen Gummi wird durch Zusatz von Alaun oder Calciumnitrat sehr erhöht. Alaunzusatz verhindert auch das „Durchschlagen“ des Gummis beim Aufziehen von Hochglanzaristobildern,

der Belichtung verliert das Chromatgummi seine Hygroskopizität und wird in kaltem Wasser unlöslich. (Unterschied von Dextrin). Wässerige Lösungen von Gummi und Dichromaten sind gegen Licht sehr unempfindlich.

Gummi arabicum findet Verwendung bei der Herstellung von Aquarellfarben, als Klebemittel, als Verdickungsmittel im Gummieisenprozess. Es giebt, in analoger Weise wie Gelatine zur Herstellung von Bromsilberemulsionen verwendet, Schichten, welche klar arbeiten, aber dünne kraftlose Bilder liefern. Als Zusatz zu Bromsilbergelatineemulsionen ertheilt es den Bildern Kraft und hält dieselben bei der Entwicklung klar. Eder.[1]) In der Chromatphotographie verwendet man es zur Herstellung von Papieren für den direkten Kohledruck.

Chromatgummilösungen mit geeigneten Farbstoffen (Aquarellfarben) versetzt, finden heute häufig Verwendung zur Herstellung von künstlerisch sehr wirksamen Bildern im sogenannten Gummidruckverfahren, einem Verfahren welches sich leider wegen seiner Umständlichkeit und Unzuverlässigkeit für den praktischen Photographen wenig eignet.[2])

Zu photolithographischen Transportpapieren, zur Photolithographie, sowie zur Photozinkographie wurde Gummi arabicum von Dixon 1854 und auch später vielfach angewendet; heute ist es zumeist durch die Gelatine und das Albumin verdrängt worden. Die Eigenschaft von Chromatgummischichten, im belichteten Zustande die Klebrigkeit zu verlieren, bedingt deren Verwendung im Einstaubverfahren (siehe S. 166), woselbst es zumeist im Verein mit anderen hygroskopischen Substanzen, wie Zucker, Melasse, Honig, Glycerin zur Anwendung gelangt.

Gummi arabicum lässt sich mit Vortheil zur Präparation von lichtempfindlichen Stoffen verwenden.

J. Liddee[3]) empfiehlt zu diesem Zwecke den Stoff 15 Minuten in eine Lösung aon 4 g Gummi arabicum und 1 g Natriumchlorid in 123 ccm Wasser zu tauchen und nach dem Trocknen mit 10%iger Silbernitratlösung zu sensibilisieren. Kopiert wird, bis das Bild auf der Rückseite des Stoffes sichtbar wird.

Zur Herstellung von Klebemitteln mittels Gummi und Dextrin für photographische Zwecke sind folgende Vorschriften empfehlenswerth:

1. Dextrin 60—90 g, Alaun 4 g, Zucker 75 g, Wasser 120 ccm, 10%ige Carbolsäure 6 ccm. (Nach „Paper and Press" 1894);
2. Gummi arabicum 2 Thle., Wasser 4 Thle., Glycerin ½ Thl., Spiritus 1½ Thl. (Nach J. Baldock, Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1894, S. 443);
3. 250 ccm dicke Gummilösung (2 : 5) werden mit 20 ccm einer 10%igen Aluminiumsulfatlösung vermischt. (Nach Eder, Jahrb. f. Photogr. f. 1888, S. 138).

Bassorin ist der Hauptbestandtheil des im Wasser nur zum Theile löslichen Traganthgummi, welch letzteres aus wasserlöslichem Arabin und dem nur quellbaren Bassorin besteht. Der Traganth bildet blätterige weisse bis gelbliche Stücke von hornartiger Konsistenz, welche sich mit dem 20 fachen Gewichte an Wasser zu einem körnigen Schleim verreiben lassen.

Traganth giebt mit arabischem Gummi oder Dextrin und Wasser verrieben ein gutes Klebemittel für Aristobilder. Der Traganthschleim wurde zur Herstellung einer Art Chlorsilberemulsion für die Präparation von Malerleinwand versucht.

---

[1]) Eders Handb. d. Photogr. III. Thl. 1890, S. 63.
[2]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1898. S. 457.
[3]) Brit. Journ. of Phot. 1897. S. 231.

II. Chemie der Benzolderivate.

In analoger Weise wie das Sumpfgas den Ausgangspunkt für die Paraffinderivate darstellt, ist das Benzol $C_6 H_6$ der Ausgangspunkt für die sogenannten „aromatischen Verbindungen“. Das Benzol findet sich neben anderen Kohlenwasserstoffen im Steinkohlentheer und dieser bildet das Rohmaterial zur Herstellung sämmtlicher Benzolderivate.

Der Steinkohlentheer ist eine schwere schwarze Flüssigkeit; er wird bei der Leuchtgasfabrikation als Nebenprodukt gewonnen. Der Steinkohlentheer enthält zahlreiche Verbindungen, unter denen sich die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, das Naphthalin, Anthracen u. s. w., befinden und ziemlich leicht gewinnen lassen. Der Theer wird zu diesem Behufe einer Destillation unterworfen und die Destillationsprodukte werden in Wasser geleitet. Die anfangs übergehenden Destillationsprodukte sind leichter als das Wasser und sammeln sich daher an der Oberfläche desselben (leichtes Steinkohlentheeröl). Später gehen Kohlenwasserstoffe von grösserer Dichte als jene des Wassers über; dieselben sammeln sich am Boden des Waschgefässes (schweres Steinkohlentheeröl).

Das leichte Steinkohlentheeröl wird durch aufeinander folgendes Behandeln mit Natronlauge und Schwefelsäure gereinigt und sodann der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei Benzol und Toluol in fast reinem Zustande gewonnen werden.

Diese beiden Kohlenwasserstoffe werden in zahlreichen wichtigen Industriezweigen weiter verarbeitet, sie sind die ersten Glieder einer homologen Reihe von Kohlenwasserstoffen, welche der allgemeinen Formel $C_n H_{2n-6}$ entsprechend zusammengesetzt sind. Die wichtigsten Glieder der Benzolreihe $C_n H_{2n-6}$ sind in folgender Tabelle angeführt:

	Formel	Siedepunkt
Benzol	$C_6 H_6$	80,5 °C.
Toluol	$C_7 H_8$	110 °C.
Hylole	$C_8 H_{10}$	136—141 °C.
Mesitylen	$C_9 H_{12}$	163 °C.
Pseudocumol		169,8 °C.
Durol	$C_{10} H_{14}$	
Cymol		175 °C.
Hexamethylbenzol	$C_{12} H_{18}$	

Benzol und seine Derivate.

Benzol (Steinkohlenbenzin) C_6H_6, MG. = 78, wird aus den leichten Theerölen dargestellt und bildet eine farblose, bei 80° C. siedende Flüssigkeit, deren spez. Gewicht bei 15° C. = 0,8846 ist. Es brennt mit russender Flamme und erstarrt bei 0° C. zu rhombischen Prismen, welche bei 6° C. schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in 4 Thln. Alkohol und ein vorzügliches Lösungsmittel für verschiedene organische Substanzen, Fette, Oele, Harze, Kautschuk u. dgl.

Das im Handel vorfindliche Benzol enthält gewöhnlich Wasser und kleine Mengen von Thiophen C_4H_4S. Für gewisse Zwecke der Photographie ist wasserfreies Benzol (krystallisierbares Benzol) nothwendig. Ein Gehalt an Thiophen lässt sich in der Weise nachweisen, dass man eine Probe mit konzentrierter Schwefelsäure schüttelt; bei Gegenwart von Thiophen entsteht auf Zusatz eines Körnchens Isatin eine tiefblaue Färbung.

Verfälscht wird das Benzol mit dem viel billigeren Benzin (siehe S. 223); man erkennt eine solche Verfälschung an dem Verhalten gegen Salpeter- und gegen Schwefelsäure (siehe unten), sowie an dem Umstande, dass reines Benzol Jod mit violetter Farbe löst, während bei Gegenwart von Benzin eine himbeerrothe Färbung auftritt. Ferner ist Pikrinsäure in Benzol in weit grösserem Maasse, daher mit goldgelber Farbe löslich, während Benzin eine nur schwach gelb gefärbte Lösung giebt. Auf Zusatz von gleichen Theilen Benzin zu einer Benzolpikrinsäurelösung fällt die Pikrinsäure krystallinisch aus (H. Gawalowsky).

Benzol wird zum Lösen von Asphalt (für die Zwecke der Zinkographie), ferner von Kautschuk (zur Vorpräparation der Glasplatten im nassen Verfahren) und bei Darstellung photographischer Lacke und Firnisse häufig als Lösungsmittel verwendet.

A. Lainers[1]) Mattlack besteht aus 1000 Aether, 100 g Sandarak, 650 ccm Benzol und 20 ccm absolutem Alkohol.

E. Valenta[2]) empfiehlt folgenden Benzolkaltlack für Negative: Sandarak 100 g, Benzol 400 ccm, Aceton 400 ccm, absoluter Alkohol 200 ccm. Dieser rasch trocknende Lack eignet sich auch als Decklack für Kupfer bei Aetzungen mit Eisenchlorid.

Konstitution des Benzols.

Das Benzol zeigt ein wesentlich anderes Verhalten gegenüber gewissen Reagentien, als die bereits bisher beschriebenen Kohlenwasserstoffe, welche sich vom Methan ableiten lassen, z. B. wirkt Bromwasserstoffsäure, welche auf die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, von denen bei Besprechung der Methanderivate die Rede war, reagiert, auf Benzol gar nicht ein; Brom wirkt dagegen wohl ein, es entstehen aber keine Additions- sondern nur Substitutionsprodukte. Konzentrierte Salpetersäure reagiert auf Benzol unter Bildung von Nitrobenzol, konzentrierte Schwefelsäure

[1]) Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1892, S. 221.
[2]) Photogr. Corresp. 1893, S. 222.

bildet Benzolsulfosäure, während die Paraffine von diesen Säuren nicht oder nur schwer angegriffen werden und die Olefine mit Schwefelsäure Additionsprodukte ohne Wasseraustritt bilden u. s. w. Das Benzol unterscheidet sich also in seinem Verhalten wesentlich von allen anderen bisher behandelten Kohlenwasserstoffen.

Die Theorie nimmt auf Grund des Verhaltens des Benzols gegen verschiedene Reagentien an, dass jedes der 6 Wasserstoffatome mit einem der 6 Kohlenstoffatome direkt, verbunden ist und dass diese letzteren nicht wie in den Paraffinen zu einer offenen Kette, sondern zu einem Ringe vereinigt sind (Benzolring).

Wir geben nach Kekulé dieser Ansicht durch die Formel:

```
      H
      |
      C
     / \\
H—C     C—H                                H
  ||    |                                  C
H—C     C—H    oder einfacher geschrieben  HC/ \CH    Ausdruck.
     \ //                                  HC\ /CH
      C                                    C
      |                                    H
      H
```

Dieselbe bezeichnet symbolisch die Hypothese, durch welche das chemiche Verhalten des Benzols erklärt werden soll und steht in der That mit den bekannten Thatsachen bezüglich dieses Verhaltens in Uebereinstimmung.

Die obige Formel entspricht auch der Synthese des Benzols aus Acetylen, welches sich beim Erhitzen zur Rothgluth zu Benzol polymerisiert, indem dabei aus drei Molekülen Acetylen C_2H_2 ein Molekül Benzol gebildet wird:

```
      H                  H
      |                  |
      C                  C
     ///               // \
H—C     C—H         H—C     C—H
        |||   giebt    |    ||
H—C     C—H         H—C     C—H
   \\\                 \\  /
      C                  C
      |                  |
      H                  H
```

Isomerieen der Benzolderivate.

Das Benzol vermag stets nur ein einziges Monoderivat zu bilden. Isomere Monoderivate desselben sind unbekannt, daher sind also die sechs C-Atome im Benzol gleichwerthig.

Denkt man sich die Stellung der einzelnen Wasserstoff-Atome im Benzol mit fortlaufenden Nummern, etwa in der Weise:

```
      H
      C
HC 6  1  2 CH
HC 5  4  3 CH
      C
      H
```

bezeichnet, so stehen die Atome 1 u. 2, 2 u. 3, 3 u. 4 u. s. w. in denselben Beziehungen zu einander, weshalb es gleichgültig sein muss, welches dieser Paare ersetzt wird; es entsteht stets eine Verbindung von der allgemeinen Formel:

```
      R
      C
HC 6  1  2 CR
HC 5  4  3 CH
      C
      H
```

ferner stehen die H-Atome 1 u. 3, 2 u. 4, 3 u. 5, 4 u. 6, 5 u. 1, 6 u. 2 in derselben Beziehung unter sich, aber in einer anderen, als die erstgenannten Paare. Durch Ersatz eines solchen Paares entsteht eine Verbindung von der allgemeinen Formel:

```
      R
      C
HC 6  1  2 CH
HC 5  4  3 CR
      C
      H
```

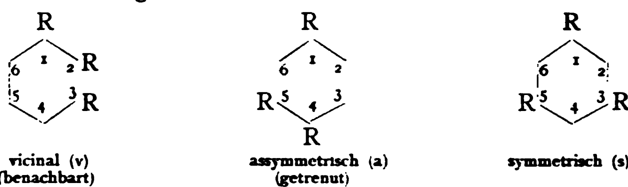
Eine dritte Art von je zwei zusammengehörigen Atomen wäre 1 u. 4, 2 u. 5, 3 u. 6. Ersetzt man ein Paar dieser H-Atome, so kommt man zu der Formel:

```
      R
      C
HC 6  1  2 CH
HC 5  4  3 CH
      C
      R
```

Andere Fälle sind nicht denkbar und es existieren wirklich in der That nur drei verschiedene Arten von Disubstitutionsprodukten des Benzols.

Man bezeichnet die Stellung 1,2 (= 1,6), 1,3 (= 1,5) und 1,4 als Ortho-, Meta- und Parastellung der Biderivate.

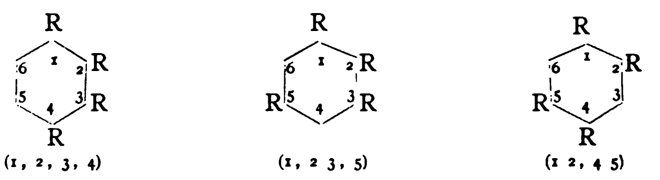
Von den Orthobiderivaten leiten sich, identische Substituenten vorausgesetzt, durch Ersatz eines dritten Wasserstoffatomes zwei, von den Metaderivaten drei, von den Paraderivaten dagegen leitet sich nur ein Triderivat ab. Bei gleichen Substituenten (R) für die Triderivate sind folgende drei Isomeriefälle möglich:



vicinal (v) (benachbart) — assymmetrisch (a) (getrennt) — symmetrisch (s)

Man bezeichnet diese Stellungen in den Formeln durch die Buchstaben v, a und s.

Von Tetrasubstitutionsprodukten sind, gleichartige Substituenten vorausgesetzt, möglich:



(1, 2, 3, 4) — (1, 2 3, 5) — (1 2, 4 5)

während von Penta- und Hexasubstitutionsprodukten keine Isomeren denkbar sind und auch nicht existieren.

Das Benzol löst sich leicht unter Wärmeentwicklung in konzentrierter Salpetersäure, aus dieser Lösung fällt bei Zusatz von Wasser Nitrobenzol als gelbe stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche intensiv nach bitteren Mandeln riecht und unter dem Namen Mirbanöl in der Parfümerie und zur Anilinfarbenfabrikation verwendet wird.

Dem Nitrobenzol kommt die Zusammensetzung $C_6H_5NO_2$ zu; es ist also ein H-Atom im Benzol durch die Nitrogruppe NO_2 ersetzt worden. Durch Behandeln von Benzol mit einem Gemische von Schwefelsäure und Salpetersäure werden 2 H-Atome durch NO_2 ersetzt und man erhält Dinitrobenzol $C_6H_4{<}^{NO_2}_{NO_2}$ als weisse, in Nadeln krystallisierende Masse.

Lässt man auf Benzol konzentrierte Schwefelsäure einwirken, so tritt an Stelle von H die Gruppe SO_3H (siehe S. 29) und man erhält die feste Benzolsulfosäure $C_6H_5SO_3H$.

Phenole (Oxybenzole).

Man kann sich die Phenole durch Ersetzung des Wasserstoffatomes im Benzol durch die Hydroxylgruppe entstanden denken. Je nachdem ein, zwei, drei .... Wasserstoffatome durch OH ersetzt wurden, unterscheidet man ein-, zwei-, drei- und mehrwerthige Phenole.

Einwerthige Phenole.

Phenol (Carbolsäure) C_6H_5OH, MG. = 94, wird dargestellt, indem man das Kalisalz der Benzolsulfosäure $C_6H_5SO_3K$ mit Aetzkali schmilzt:

$$C_6H_5SO_3K + KOH = K_2SO_3 + C_6H_5OH.$$

Es findet sich auch im Steinkohlentheeröl in den bei 160—200° C. übergehenden Destillaten (Mittelöl) und stellt im reinen Zustande weisse nadelförmige Krystalle vom Schmp. = 41° C dar. Phenol siedet bei 182° C. hat einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch und brennenden Geschmack. Phenol färbt sich in Folge einer bei reinen Präparaten oft nur minimalen Menge von Verunreinigungen fast immer im Lichte roth, es löst sich in 15 Thln. Wasser von 20°, ist mit Alkohol, Aether, Chloroform, ätherischen und fetten Oelen, Essigsäure und Glycerin in allen Verhältnissen vermischbar. Es reagiert nicht sauer, giebt aber mit Metalloxyden salzartige Verbindungen. Für sich oder als Kalkverbindung wird es als Desinfektionsmittel häufig verwendet, da es die Eigenschaft, die Fäulniss organischer Stoffe zu hindern, in hohem Grade besitzt. Man setzt aus diesem Grunde der Gelatineemulsion im Sommer Phenol zu (auf den Liter 5 ccm alkoholische Lösung 1 : 20), Eder. Sherman empfiehlt Phenol als Mittel zur Verhinderung der Blasenbildung beim Albuminpapier (die fixierten Kopien werden in einem Bade aus 500 ccm Wasser, 2 ccm 5 %ige Phenollösung und 7,5 g Chlornatrium durch eine Stunde belassen und dann wie gewöhnlich gewaschen).

Die Homologen des Phenols, welche sich zum Theil im Steinkohlentheer, zum Theil in gewissen ätherischen Oelen und im Buchenholztheer finden, sind dem Phenol in den meisten Eigenschaften sehr ähnlich. Hierher gehören die Kresole $C_6H_4<^{CH_3}_{OH}$, welche im rohen Zustande mit Harz- oder Oelseifenlösungen vermengt unter dem Namen Creolin als Desinfektionsmittel dienen, die Xylenole $C_8H_{10}O$ und das Thymol $C_{10}H_{14}O$

Nitrophenole.

Wird Phenol mit überschüssiger Salpetersäure in Berührung gebracht, so entstehen je nach der Dauer der Einwirkung Mono-, Di- oder Trinitrophenol. Die letztere Verbindung $C_6H_2(NO_2)_3OH$ bildet lichtgelbe, in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle, welche einen stark bitteren Geschmack besitzen und stickstoffhältige organische Körper, wie Seide, Wolle, Leim, die thierische Haut u. dgl., gelb färben. Sie führt im Handel den Namen Pikrinsäure. Man verwendet die Pikrinsäure zur Herstellung von Lichtfiltern für die Zwecke der orthochromatischen Photographie.

Mit Hülfe dieses Farbstoffes kann man, da derselbe die blauen und violetten Strahlen des Spektrums absorbiert, sehr leicht gute Gelbscheiben herstellen, wenn man unbrauchbar gewordene Gelatinetrockenplatten im Fixierbade ausfixiert und dieselben nach dem Waschen in einer wässerigen Pikrinsäurelösung längere Zeit belässt. Burton empfiehlt, eine mit Ammoniumpikrat versetzte Gelatinelösung (4—6 %ig) auf Glasplatten zu giessen und erstarren zu lassen, was jedenfalls umständlicher ist

und nie so egale Schichten liefern dürfte als das Anfärben der sehr gleichmässig gegossenen Schichte nicht entwickelter, ausfixierter Trockenplatten.

Die mit Pikrinsäure oder Ammoniumpikrat gefärbten Gelatineschichten sind lichtempfindlich; sie färben sich im Lichte dunkler und gleichzeitig verliert die Pikratgelatine ihre Quellbarkeit in kaltem und Löslichkeit in heissem Wasser. Burton[1]).

In der Mikrophotographie werden Gemenge von Pikrinsäure-, und Indigocarminlösungen mit Vortheil bei orthochromatischen Aufnahmen als Lichtfilter verwendet.

Amidophenole.

Durch Reduktion der entsprechenden Nitrophenole gehen dieselben in Amidophenole über. Diese Verbindungen besitzen neben dem sauren Charakter der Phenole noch basische Eigenschaften, indem sie sowohl mit Säuren Salze geben, als auch andererseits als Phenole salzartige Verbindungen einzugehen vermögen.

Von den Monoamidophenolen $C_6H_4<^{NH_2}_{OH}$, MG. = 109 wird das Orthoamidophenol, (o-Amidophenol) durch Reduktion von o-Nitrophenol mit Zinn und Salzsäure erhalten. Es bildet farblose schuppenförmige Krystalle, welche sich an der Luft leicht braun färben. Das o-Amidophenol ist in Wasser (1:59), in Alkohol (1:23) und in Aether (sehr leicht) löslich. Es schmilzt bei 170° C. und ist sublimierbar.

Paraamidophenol (p-Amidophenol) wird durch Reduktion des p-Nitrophenols mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Es bildet farblose oder grünliche Krystalle, welche bei 184° C. unter Zersetzung schmelzen und sich in 90 Thln. Wasser von 0° C. oder in 22 Thln. Alkohol von 0° C. lösen. In Aether ist es schwer löslich, dagegen leicht in Kali- oder Natronlauge. Die wässerige Lösung färbt sich beim Stehen an der Luft röthlich.

Die Amidophenole wirken kräftig reduzierend auf Silbersalze und finden mit Ausnahme des Metaamidophenols Verwendung als Entwicklersubstanzen. Zum gleichen Zwecke dienen auch verschiedene Derivate derselben (siehe unten). Das (Methyl) o-Amidophenol bildet einen Bestandtheil des Entwicklerpräparates „Ortol" (siehe S. 317).

Das p-Amidophenol wird von Oxydationsmitteln leicht in Chinon übergeführt. Versetzt man eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von p-Amidophenol mit Chlorkalklösung, so entsteht anfangs eine Violettfärbung, welche in Grün übergeht, zuletzt scheiden sich bei weiterem Zusatz von Chlorkalklösung gelbe Flocken von Chinonchlorimid $C_6H_4(NCl)O$ aus.

Säuert man eine mit Eis gekühlte Lösung von p-Amidophenol (salzsaures) mit etwas Salz- oder Schwefelsäure an und fügt Kaliumnitritlösung hinzu, so erhält man eine Diazoverbindung, welche

---

[1]) Photogr. Times 1893. S. 477.

mit Andresens α-Naphtholdisulfosäure in ätzalkalischer Lösung einen ponceaurothen Farbstoff giebt. (Andresen).

Das p-Amidophenol bildet zwei Reihen Salze. Mit Säuren entstehen solche, welche in Wasser meist leicht löslich sind und leicht krystallisieren (wie z. B. salzsaures p-Amidophenol $C_6H_4<^{NH_2\ HCl}_{OH}$). Aus konzentrierten Lösungen dieser Salze fällen Alkalicarbonate das freie p-Amidophenol aus. Bei grösserer Verdünnung (1 : 100) bleibt dasselbe auch bei Zimmertemperatur in Lösung.

Mit kaustischen Alkalien entstehen Salze, in welchen der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Alkalimetall ersetzt ist, z. B. p-Amidophenolnatrium $C_6H_4<^{NH_2}_{ONa}$; dieselben sind selbst in kaltem Wasser leicht löslich.

Hieraus geht hervor, dass sich mit dem p-Amidophenol zwei Reihen von Entwicklern herstellen lassen und zwar solche mit kohlensauren Alkalien, welche das p-Amidophenol als solches gelöst enthalten, und solche mit kaustischen Alkalien (Aetzkali, Aetznatron, Aetzlithion), in welchen ein Alkalisalz des p-Amidophenols zur Wirkung gelangt. Beide Arten müssen als sehr brauchbar bezeichnet werden.

Das p-Amidophenolnatrium entwickelt ausserordentlich schnell und kräftig.

Andresen empfiehlt folgende Vorschrift zur Herstellung eines derartigen Entwicklers:

In 100 ccm kochendem Wasser werden zunächst 30 g Kaliummetabisulfit und darauf 10 g salzsaures p-Amidophenol aufgelöst. Zu der erhaltenen (haltbaren) Lösung setzt man unter Umrühren langsam konzentrierte Natronlauge, bis das abgeschiedene p-Amidophenol sich eben wieder auflöst. Für den Gebrauch wird die Lösung des gebildeten p-Amidophenolnatriums, je nachdem ein stärkerer oder schwächerer Entwickler gewünscht wird, mit 10—30 Thln. Wasser verdünnt.

Wie ersichtlich, verlangt die Vorschrift nur soviel Natronlauge, als zur Bildung des Natronsalzes erforderlich ist, was mit Rücksicht darauf, dass gewisse Plattensorten überschüssige Natronlauge nicht vertragen, besonders hervorgehoben zu werden verdient.

Konzentrierter p-Amidophenolnatrium-Entwickler wird von der Berliner Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation unter dem Namen „Rodinal" in den Handel gebracht. Derselbe bildet eine etwas röthlich gefärbte klare Flüssigkeit von alkalischer Reaktion und ist zum Gebrauche mit der 10—30fachen Wassermenge zu verdünnen.

Einen dem Rodinal ähnlich wirkenden Rapidentwickler erhält man unter Verwendung von dreibasisch phosphorsaurem Natron.

Entwickler mit kohlensauren Alkalien müssen wegen der Schwerlöslichkeit des freien p-Amidophenols bedeutend verdünnter angesetzt werden z. B. A) Wasser 1000, Kaliumbisulfit 2, p-Amidophenol (salzsaures) 20 Thle. — B) Wasser 2000, Natriumsulfit 220, Pottasche 250 Thle. A und B werden im Verhältnisse 1 : 2 gemischt.

Eder und Valenta geben diesbezüglich für das p-Amidophenol folgende Entwicklervorschriften: Salzsaures p-Amidophenol 4 g, Wasser 1000 ccm, Natriumsulfit 80 g, Soda 40 g oder salzsaures p-Amidophenol 4 g, Wasser 1000 ccm, Natriumsulfit 120 g, Pottasche 40 g. Beide Entwickler geben sehr befriedigende Resultate.

Schuchardt in Görlitz empfiehlt an Stelle des salzsauren p-Amidophenols wegen der grösseren Löslichkeit das Nitrat zu verwenden.

R. E. Liesegang fand, dass sich p-Amidophenol in einer Lösung von Citronensäure leicht löst; er empfiehlt das citronensaure p-Amidophenol, welches in wässeriger

Lösung mit Natriumsulfit, kohlensaurem Natron und Aetzkali einen sehr guten Entwickler für Bromsilbergelatineplatten abgiebt[1]).

Durch Alkylierung der Amidogruppe des p-Amidophenols wird nach Hauff die Löslichkeit desselben erhöht und man erhält Entwicklersubstanzen, welchen eine grössere Energie zukommt[2]); von diesen Substanzen ist in erster Linie das Metol zu erwähnen, welches sowohl von der Firma Hauff in Feuerbach bei Stuttgart[3]), als auch von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin erzeugt und in den Handel gebracht wird.

Das Metol ist nach den Angaben von Hauff ein Salz des Monomethyl-p-Amidometakresols, während L. Paul[4]) die Base für Monomethyl-p-Amidophenol $C_6H_4 <^{OH}_{NH \cdot CH_3}$ erklärt. Nach den Angaben des letzteren wird dasselbe durch Kochen von einem Molekül Monochloressigsäure mit 2 Molekülen p-Amidophenol und Erhitzen des auskrystallisierenden p-Oxyphenylglycins über 200° C., wobei dasselbe in Monomethyl-p-Amidophenol und Kohlendioxyd gespalten wird, erhalten.

Die freie Base krystallisiert in langen Nadeln, welche bei 87° C. schmelzen. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser, weniger leicht in kaltem Wasser. Bei der Oxydation liefert sie Chinon. Nach Dr. Andresen[5]) wird in der Photographie heute meist das Sulfat des Methyl-p-Amidophenols $\left(C_6H_4 <^{OH}_{NH \cdot CH_3}\right)_2 H_2SO_4$ unter dem Namen Metol verwendet. Dasselbe ist ein aus kleinen Krystallnadeln bestehendes weisses Pulver, welches sich beim Erhitzen ohne vorher zu schmelzen zersetzt. Es ist leicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol und Aether löslich; wässerige Lösungen von Metol, welche gleichzeitig einen grösseren Gehalt an kohlensauren oder schwefligsauren Salzen haben, enthalten das Metol als freie Base (Andresen).

Metol bildet in wässeriger Lösung, bei Gegenwart von Natriumsulfit oder anderen schwefligsauren Salzen der Alkalien, eine nahezu farblose Flüssigkeit, die sich viele Wochen lang in verschlossenen Gefässen, ohne eine Zersetzung zu erleiden, hält.

Diese Lösung bleibt bei Gegenwart von Alkalicarbonaten farblos und wirkt als kräftiger, klar arbeitender, rasch wirkender, vortrefflicher Entwickler für Bromsilbergelatineplatten und bei geringerer Konzentration auch für Chlor- und Chlorbromsilberplatten.

Insbesondere kommt die Verwendung für Bromsilberplatten in Betracht. Im Nachstehenden sind die hierfür geeigneten Entwicklervorschriften angegeben.

---

1) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1893, S. 412.
2) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1893, S. 241.
3) Siehe Eder Photogr. Corresp. 1892.
4) Chem. Centralbl. 1897, Bd. I, S. 833.
5) Photogr. Corresp. 1898, S. 16.

Metol-Pottasche-Entwickler:

Lösung A:	Destilliertes Wasser	1000 Thle.
	Neutrales Natriumsulfit	200 „
	Metol	10 „
Lösung B:	Wasser	1000 „
	Pottasche	100 „

Es werden gemischt:

Metollösung	60 ccm
Pottaschelösung	20 ccm

Dieser Entwickler kann sofort verwendet werden, hält sich aber auch in verschlossenen Flaschen wochenlang vollkommen gut.

Metol-Sodaentwickler. Zur Herstellung dieses Entwicklers bereitet man sich folgende Lösungen:

A)	Destilliertes Wasser	1000 Thle.
	Schwefligsaures Natron, krystallisiert	100 „
	Metol	10 „
B)	Destilliertes Wasser	1000 „
	Soda, krystallisiert	100 „

Vor dem Gebrauche mischt man gleiche Theile der Lösungen.

Der Entwickler verhält sich bezüglich seiner Haltbarkeit und Farbe dem Metol-Pottascheentwickler ähnlich.

Soll der Entwickler weicher arbeiten, so verdünnt man diese Mischung mit ungefähr der Hälfte Wasser oder man vermischt einen Theil der Lösung A mit $^1/_2$ bis $^1/_6$ Thl. Sodalösung.

Die Farbe des Bildes ist bei mit Metolentwickler hervorgerufenen Platten eine schön grauschwarze, der Entwickler färbt die Hände nicht, wie dies z. B. beim Pyrogallolentwickler der Fall ist und wirkt ohne Gehalt an ätzenden Alkalien als Rapidentwickler. Er hat nur den Nachtheil, dass das Bild bei überexponierten Platten mit Bromkalium schwer zurückzuhalten ist, indem dasselbe hier weit weniger als Verzögerer wirkt als dies z. B. beim Pyrogallolentwickler der Fall ist. J. Hauff empfiehlt daher an Stelle des Bromkaliums kleine Mengen von Fixiernatron dem Entwickler zuzusetzen, wenn es sich um die Hervorrufung stark überexponierter Platten handelt.

Unter dem Namen „Ortol“ bringt die Firma J. Hauff eine Entwicklersubstanz in den Handel, welche aus je einem Molekül Methyl-o-Amidophenol und Hydrochinon besteht und den Vortheil vor dem Metol hat, dass Bromkaliumlösung auf die mit Ortol hergestellten Entwickler gut verzögernd wirkt.[1])

Durch Einwirkung von Chloressigsäure auf p-Amidophenol (siehe S. 316) erhält man p-Oxyphenylglycin (p-Amidophenolglycin):

$$C_6H_4<^{OH}_{NH\cdot CH_2\cdot COOH}, \text{ MG.} = 163.$$

Dasselbe bildet ein weisses Krystallpulver, welches aus kleinen glimmerähnlichen Blättchen besteht. Es schmilzt unter Zesetzung und ist schwer in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich. Mit Mineralsäuren bildet es wasserlösliche Salze — dagegen nicht mit Essigsäure. Durch Natriumsulfit, kohlensaure und kaustische Alkalien wird es leicht in lösliche Salze übergeführt. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert es Chinon und Kohlendioxyd (Andresen).

Das p-Oxyphenylglycin wird von J. Hauff in Feuerbach und von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin unter dem Namen Glycin als photographisches Entwicklerpräparat in den Handel gebracht. Es giebt in wässeriger Lösung mit Natriumsulfit bei Gegenwart von Soda einen kräftigen Entwickler, welcher zwar bei weitem

[1]) Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1898 S. 410.

nicht so rapid als der Metolentwickler arbeitet, jedoch sehr klare, glasige Bilder liefert, weshalb derselbe für die Zwecke der Mikrophotographie sehr empfehlenswerth ist.

Eine sehr gute Vorschrift zur Herstellung von konzentriertem Glycinentwickler rührt von v. Hübl[1]) her. Nach derselben werden 25 g Natriumsulfit in 40 ccm siedenden Wassers gelöst und 10 g Glycin zugefügt. Die Mischung lässt man kochen und giebt 50 g Pottasche hinzu. Zum gewöhnlichen Gebrauch wird der so erhaltene konzentrierte Entwickler auf das 12 fache, für Standentwicklung auf das 50fache mit Wasser verdünnt.

Glycin giebt mit dreibasischem Natriumphosphat einen Rapidentwickler (Wasser 1000, dreibasisch-phosphorsaures Natron 130, Glycin 15, Natriumsulfit 40 g). Der Entwickler ist gut haltbar.

Ueber den Einfluss der Einführung einer Sulfogruppe in das p-Amidophenol auf das Entwicklungsvermögen dieser Substanz schrieben K. Gaylord und A. Noyes in Boston[2]) und M. Andresen (Americ. Annual of Photogr. für 1894, S. 182). Aus den Versuchen der genannten Autoren geht hervor, dass hierdurch eine Verlangsamung der Entwicklung eintritt; auch zeigte es sich, dass die mit Hülfe von p-Amidophenolsulfosäure entwickelten Bilder nicht so kräftig sind, als mit p-Amidophenolhydrochlorid hervorgerufene Bilder.

Ebenso wie das p-Amidophenol eignet sich das Diamidophenol sehr gut als photographische Entwicklersubstanz.

Diamidophenol $C_6H_3 \cdot OH \cdot (NH_2)_2$ (1, 2, 4) MG.=124, wird dargestellt,[3]) indem man in einem geeigneten Gefässe 400 Thle. Schwefelsäure von 66° Bé. auf 40°C. erwärmt, dann 200 Thle. Phenol zufügt und das Gemisch 5 Stunden auf 130—140°C. Temperatur erhält.

Man übergiesst nun das Reaktionsprodukt mit 600 Thle. Wasser und setzt allmählich 800 Thle. Salpetersäure von 36° Bé, welche vorher mit 575 Thln. Wasser verdünnt wurde, zu. Die Temperatur während des Einrührens der Salpetersäure soll 40—50° C. nicht übersteigen. Nach 24stündigem Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur wird das Gemenge drei Tage am Wasserbade langsam steigend erhitzt, dann erkalten gelassen und filtriert.

Das auskrystallisierende Produkt besteht fast durchweg aus Dinitrophenol; es wird durch Umkrystallisieren gereinigt und zeigt sodann einen Schmelzpunkt von 114° C. Durch Reduktion mit den bekannten Reduktionsmitteln erhält man das bereits von Henking[4]) und Hemilian[5]) beschriebene Diamidophenol.

Das Diamidophenol als solches, insbesondere aber das salzsaure und essigsaure Diamidophenol besitzen die Eigenschaft, in wässeriger Lösung mit Natriumsulfit ohne Zusatz von kaustischen oder kohlensauren Alkalien das latente photographische Bild zu entwickeln.

Die genannten Verbindungen werden von J. Hauff in Feuerbach und der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin im Grossen dar-

---

[1]) Phot. Rundschau 1893, S. 249.

[2]) Eder Jahrb. f. Photogr. f. 1894, S. 19.

[3]) Fr. Reverdin und Ch. De La Harpe: „Ueber die Darstellung von Dinitrophenol und einige Eigenschaften des Diamidophenols." Chem. Ztg. 1892, 16, Nr. 4.

[4]) Inaug.-Dissert. Göttingen.

[5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. Berlin 1875.

gestellt, das salzsaure Salz wird als Entwicklersubstanz unter dem Namen „Amidol“ in den Handel gebracht.

Das Amidol stellt ein weisses Krystallpulver dar, welches sich in Wasser mehr oder weniger leicht, in Alkohol und Aether schwerer löst. Die Lösung reagiert sauer, ist farblos und färbt sich beim längeren Stehen schwach röthlich, wobei sie an Wirksamkeit verliert. Salzsäure fällt, Alkalien und Alkalicarbonate färben die Lösung sofort intensiv blaugrün. Auf Zusatz von Borax färbt sich die Lösung rothviolett. Natriumsulfithältige Lösungen werden auf Zusatz von Pottasche blau, auf Zusatz von kaustischen Alkalien bordeauroth gefärbt (Andresen). Amidol giebt bei der Oxydation kein Chinon. Ferrichlorid erzeugt in der wässerigen Lösung eine intensiv rothe Färbung.

Neutrales Natriumsulfit, der Lösung des Amidols in Wasser zugesetzt, giebt eine klare Flüssigkeit, welche sich sehr gut farblos hält und einen vorzüglichen Entwickler, sowohl für Bromsilbergelatineplatten als auch für Bromsilberpapier, darstellt. Beim Stehen an der Luft verliert derselbe aber ziemlich rasch an Wirksamkeit. Die wässerige Lösung des Amidols wirkt für sich nicht oder nur in sehr geringem Masse als Entwickler für Bromsilbergelatine.

Einen guten Amidolentwickler erhält man, wenn man

Amidol	5 g
Natriumsulfit . . .	50 g
in Wasser	1000 g

löst. Derselbe entwickelt das Bild auf Bromsilbergelatine wesentlich schneller als Pyrogallol und Soda; das Bild nimmt während des Entwickelns rasch Kraft an und zeigt schöne Halbtöne. Es ist keinerlei Neigung zur Schleier- und Blasenbildung vorhanden. Die Farbe der Matrizen ist eine schön grauschwarze; die Gelatineschicht selbst bleibt völlig klar und durchsichtig, selbst wenn man ein gewöhnliches Fixierbad (neutral) anwendet. Als Verzögerer ist ein kleiner Zusatz von Fixiernatron (auf 150 ccm 1 ccm einer Lösung 1:10 — Eder und Valenta), ferner ein Zusatz von Bromkaliumlösung (1:10) zu empfehlen. Der Zusatz von Säuren (z. B. Schwefelsäure, Citronensäure, saures Natriumsulfit oder dergl.) wirkt gleichfalls verzögernd, jedoch werden die Negative bei einigermaassen beträchtlichem Säurezusatz dünn und nehmen selbst beim langen Entwickeln nur schwierig Kraft an.

Als Beschleuniger eignet sich eine starke Lösung von neutralem schwefligsauren Natron (Natriumsulfit); vermehrt man nämlich den Gehalt des Entwicklers an diesem Salze auf das Doppelte, so wirkt er nicht nur doppelt so schnell, sondern bringt auch die Details in den Schatten bei kurz belichteten Platten besser zum Vorschein. Gleichzeitig wird das Bild weicher.

Ein Zusatz von Alkalien zum Entwickler erweist sich als ungünstig, weil sich derselbe nicht nur damit färbt, sondern auch dünne schleierige Bilder giebt. Borax wirkt zwar besser, aber seine Verwendung hat keine Vortheile vor dem normalen Entwickler.

Lumière und Seyewetz studierten das oxalsaure Diamidophenol bezüglich seiner für die Herstellung von Entwicklern wichtigen Eigenschaften. Diese Verbindung löst sich in 2000 Thln. kalten Wassers, leichter in der Wärme und sehr leicht in Natriumsulfitlösung.

Triamidophenol $C_6 H_2 {OH \atop (NH_2)_3}$, MG. = 139. ist im freien Zustande eine sehr unbeständige Verbindung. Das Chlorhydrat $C_6 H_2 {OH \atop (NH_2 \, H \, Cl)_3}$ bildet in Wasser leicht lösliche nadelförmige Krystalle, welche sich in Alkohol und Aether nur schwer lösen. Konzentrierte Salzsäure scheidet die Verbindung aus der wässerigen Lösung ab.

Die natriumsulfithältige Lösung des Triamidophenolchlorhydrates ist gelblich gefärbt; diese Färbung geht auf Zusatz von Pottasche ins Grüne, auf Zusatz von ätzenden Alkalien ins Braune über. Eisenchloridlösung erzeugt in verdünnten wässerigen Lösungen eine tiefblaue Färbung. Bei der Oxydation wird kein Chinon gebildet (Andresen).

Das salzsaure Triamidophenol giebt mit Natriumsulfit einen äusserst rapid wirkenden Entwickler z. B. 100 Thle. Wasser, 3 Thle. Natriumsulfit, 1 Thl. salzsaures Triamidophenol, welcher aber leider sehr zersetzlich ist und deshalb praktisch weniger Werth als der Amidolentwickler besitzt (Eder und Valenta)[1].

Unter dem Namen „Reducin" erzeugte die Chemische Fabrik auf Aktien (vormals Scheering) in Berlin versuchsweise ein Entwicklerpräparat, welches ähnlich wie Amidol, ohne Alkalizusatz, bloss mit Natriumsulfit einen kräftigen Entwickler für Bromsilbergelatinetrockenplatten abgiebt. Nach Dr. Andresen ist das Reducin ein Salz des Triamidophenols, welches als Derivat des p-Amidophenols unter das Patentrecht der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin fällt.

Zweiwerthige Phenole $C_6H_4(OH)_2$ MG. = 110.

Werden zwei Wasserstoffatome im Benzolkern durch OH ersetzt, so erhält man die zweiwerthigen Phenole $C_6H_4\langle^{OH}_{OH}$; es muss der Theorie nach drei solcher Verbindungen geben und dieselben existieren in der That. Es sind dies das Brenzkatechin (1, 2), das Resorcin (1, 3) und das Hydrochinon (1, 4).

Brenzkatechin (o-Dioxybenzol) $C_6H_4(OH)_2$ (1, 2) kann durch Destillation des Katechins sowie aus verschiedenen Harzen durch Schmelzen mit Kali erhalten werden; man stellt es aus seinem Monomethyläther, dem Guajacol, durch Erhitzen mit Jodwasserstoff dar.

Nach J. Merk[2]) in Darmstadt wird Brenzkatechin aus o-Brom- bezw. o-Chlorphenol durch Erhitzen in einem verschliessbaren Gefäss, welches ein Rührwerk besitzt, mit Aetzkali bei offenem Verschlusse bis 180° C., worauf das Ventil geschlossen und das Gefäss auf 250° erhitzt wird, erhalten.[3]) Nach 6—8 Stunden, wobei ein Druck von 3—4 Atm. herrscht, ist die Einwirkung beendet. Aus der angesäuerten Lösung wird das Brenzkatechin mittels Aether extrahiert.

Das Brenzkatechin bildet farblose blätterige Krystalle vom Schmp. = 109° C., welche sich in Wasser, Alkohol und Aether sowie in kaltem Benzol leicht lösen. Es ist wie die meisten mehrwerthigen Phenole in alkalischer Lösung sehr unbeständig und diese färbt sich an der Luft erst grünlich, dann dunkelbraunschwarz. Die wässerige Lösung wird von Eisenchlorid grün, dann durch wässeriges Ammoniak violett gefärbt. Brenzkatechin kann aus der wässerigen Lösung in Gegenwart kaustischer Alkalien durch Aether nicht ausgeschüttelt werden, wird aber nach dem Ansäuern vom Aether aufgenommen. Es giebt bei der Oxydation kein Chinon.

---

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1894, S. 403.
[2]) D. R. P. Nr. 84 828, 1893.
[3]) Eders Handb. d. Photogr. III. Thl.

Bleiacetat giebt mit der wässerigen Lösung von Brenzkatechin einen weissen Niederschlag.

Brenzkatechin scheidet aus wässerigen Silbernitratlösungen Silber aus und giebt mit Alkalien und Natriumsulfit in wässeriger Lösung kräftig wirkende Entwickler. Als solcher wurde es bereits 1880 von Eder und Toth empfohlen.[1])

Liesegang empfiehlt es zum Entwickeln von Aristopapierkopien; er verwendet einen Entwickler, bestehend aus einer Lösung von essigsaurem Natron (50 Thle.) in Wasser (250 Thle.), welche zu gleichen Theilen mit einer Lösung von Brenzkatechin in Alkohol (10:200) gemischt und mit der zwei- bis dreifachen Menge Wasser verdünnt wird. Das Brenzkatechin arbeitet als Entwickler für Bromsilbergelatineplatten etwas zarter (transparenter in den Lichtern) als das Hydrochinon. Dr. Ludwig Ellon & Co. in Charlottenburg erzeugt in jüngster Zeit das Präparat zu mässigem Preise (1 kg 40 Mk.).[2]) Als gute Vorschrift zum Entwickeln wird empfohlen:

A)	Wasser	300 ccm
	Natriumsulfit . .	20 g
	Brenzkatechin . .	10 g
B)	Wasser	500 ccm
	Pottasche . . .	100 g.

Vor dem Gebrauch mischt man ein Volumen der Pyrokatechinlösung A, ein Volumem der Pottaschelösung B und ein Volumen Wasser. Als Verzögerer dient eine 2%ige Lösung von Borsäure, welche dem Bromkalium vorgezogen wird (Dillaye, Nouveautés phot. 1896, S. 45).

Das Brenzkatechin arbeitet auch sehr gut als Rapidentwickler, es giebt sehr klare gut gedeckte Negative, eine empfehlenswerthe Vorschrift ist folgende:

A) Wasser 250, Natriumsulfit krystallisiert 25, Brenzkatechin 40 g.
B) Wasser 250, Natriumphosphat $Na_2HPO_4 + 2H_2O$ 47, Aetznatron 5 g.

Man mischt 1 Thl. von A, 1 Thl. von B und 1 Thl. Wasser. Ellon[3]).

Das Guajacol $C_6H_4\langle{}^{OH}_{O \cdot CH_3}$, welches den Monomethyläther des Brenzkatechins darstellt, ist ein Bestandtheil des Buchenholztheers. Es besitzt gleichfalls reduzierende Eigenschaften und wurde von Waterhouse als Entwickler empfohlen; Liesegang erklärt es für einen sehr schwachen Entwickler und Lumière[4]) weist nach, dass chemisch reines Guajacol, welches eine bei 200° C. siedende Flüssigkeit darstellt, keine Entwicklereigenschaften besitzt, wohl aber das käufliche Präparat, weshalb diese Eigenschaften des letzteren von Verunreinigungen herrühren.

Auch das Homobrenzkatechin $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$; $(CH_3:OH:OH = 1:3:4)$ respektive dessen Methyläther, das Kreosol $C_6H_3CH_3OH \cdot OCH_3$, soll sich als Entwickler verwenden lassen, doch dürfte dies ebenfalls auf Verunreinigungen der betreffenden Präparate zurückzuführen sein.

Resorcin $C_6H_4(OH)_2 \cdot (1,3)$ wird aus m-Benzoldisulfosäure durch Schmelzen mit Aetzkali hergestellt. Farblose tafelförmige Krystalle, welche in Alkohol, Aether und Wasser leicht löslich sind. Die wässerige Lösung reduziert Silbernitrat in der Wärme, alkalische Silbernitratlösungen

[1]) Photogr. Mitthl. 1898 Bd. 35, S. 16.
[2]) Photogr. Mitthl. 1897, S. 378.
[3]) Photogr. Arch. 1896, S. 161.
[4]) Bull. Soc. franç. 1892, S. 628.

in der Kälte. Es ist aber keine Entwicklersubstanz. — Man stellt es im Grossen her, da es zur Darstellung von Fluoresceïn und Azofarbstoffen dient.

Durch Einführung von zwei Amidogruppen in das Resorcin in der Weise, dass dieselben den OH-Gruppen benachbart sind, erhält man Diamidoresorcin, welchem die Strukturformel:

```
            OH
            C
  NH2 C  /     \  C H
   H C  \     /  C OH
            C
           N H2
```

zukommt.

Diese Verbindung, hergestellt durch Reduktion von Dinitrosoresorcin (im Handel als „Russischgrün" oder „Chlorin" erhältlich), entwickelt das latente Bild ohne Alkali energisch, analog dem Amidol (siehe S. 318) (Lumière und Seyewetz)[1]).

Verwendung als Entwicklersubstanz findet das Diamidoresorcinchlorhydrat $C_6 H_2 \frac{(OH)_2}{(NH_2 HCl)_2}$. Diese Verbindung besteht aus rhombischen Tafeln, welche beim Erhitzen ohne zu schmelzen zersetzt werden und sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol und Aether lösen. Die Verbindung wird durch Salzsäure leicht aus der wässerigen Lösung gefällt. Sulfithältige wässerige Lösungen geben auf Zusatz von kohlensauren Alkalien eine braune, und von ätzenden Alkalien eine blaue Färbung. 1 Tropfen Eisenchloridlösung erzeugt in verdünnten Lösungen eine violette Färbung, die nach kurzer Zeit verschwindet. Bei der Oxydation wird kein Chinon gebildet.

Als Vorschrift zur Herstellung eines guten Entwicklers mit salzsaurem Diamidoresorcin wird empfohlen: Salzsaures Diamidoresorcin 1 g, Natriumsulfit 3 g, Wasser 100 ccm. Zusatz von Natriumsulfitlösung wirkt beschleunigend.

Bromkaliumlösung verzögert weit mehr als beim Amidol.

Die Haltbarkeit des Diamidoresorcinentwicklers ist eine nicht sehr grosse, aber immerhin grösser als jene des fertigen Amidolentwicklers.[2])

Das salzsaure Diamidoresorcin sollte nach den Angaben der Chemischen Fabrik auf Aktien vorm. Scheering in Berlin die von dieser Firma in den Handel gebrachte Entwicklersubstanz „Reducin" bilden. Jedoch wurde von Dr. Andresen nachgewiesen, dass das Reducin ein Salz des Triamidophenoles, also ein Derivat des p-Amidophenoles darstellt (siehe S. 320).

Das Triamidoresorcin:

```
            OH
            C
  NH2 C  /     \  C NH2
   H C  \     /  C OH
            C
           NH2
```

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1898, S. 100.

[2]) Photogr. Mitthl. Bd. 34. 187.

wird durch Reduktion von Trinitroresorcin (Styphninsäure) hergestellt. Es gestattet bloss in Wasser gelöst das latente photographische Bild zu entwickeln; die Wirkung ist jedoch eine so schwache, dass das Präparat in wässeriger Lösung ohne weitere Zusätze praktisch unverwendbar wäre. Mit Natriumsulfit erhält man Entwickler, welche aber in ihrer Wirkung hinter dem Amidolentwickler zurückstehen.

Lumière[1]) führte dies auf die Bildung von Imidooxydationsprodukten, welche das Fortschreiten der Entwicklung verhindern, zurück, indem er nachwies, dass solche Imide, z. B. das Amidodiimidoresorcin, thatsächlich, wenn sie selbst nur in sehr kleinen Mengen dem sehr gut wirkenden Amidolentwickler zugesetzt werden, die weitere Entwicklung des Bildes verhindern.

Hydrochinon (Quinol) $C_6 H_4 (OH)_2$ (1, 4) wurde von Wöhler 1844 entdeckt. Es wird dargestellt durch Oxydation von Anilin mit Chromsäuremischung und Reducktion des entstandenen Chinons mit schwefliger Säure. Das Hydrochinon bildet farblose Krystalle, welche bei 169° C. schmelzen und sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Benzol lösen. Die wässerige Lösung bräunt sich an der Luft und reduziert Silbernitrat in der Wärme.

Bei Gegenwart kaustischer Alkalien ist das Hydrochinon aus der Lösung durch Aether nicht ausschüttelbar, wird jedoch vom Aether aufgenommen, wenn man die Lösung ansäuert. Oxydationsmittel[2]) führen das Hydrochinon in Chinon $C_6 H_4 \lessgtr \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$ über, welches durch seinen stechenden Geruch, der besonders beim Kochen mit Wasser hervortritt, erkannt werden kann.

Bei Gegenwart von Natriumsulfit und Alkalicarbonaten wirkt Hydrochinon auf frisch gefälltes Bromsilber nach folgender Gleichung reduzierend ein:

$$C_6 H_4 (OH)_2 + Na_2 SO_3 + 4\ Br = C_6 H_3 \begin{matrix} O \\ O \\ SO_3 Na \end{matrix}\!\!> + Na Br + 3\ H Br.$$

Es entsteht also das Natriumsalz der Chinonsulfosäure als Endprodukt (Andresen)[3]). Diese Verbindung dürfte jedensfalls auch bei der Entwicklung des latenten Lichtbildes auf Bromsilbergelatineplatten mittels des Hydrochinonentwicklers das Endprodukt der Oxydation des Hydrochinons sein.

Hydrochinon ist eine seit ungefähr zehn Jahren eingeführte Entwicklersubstanz, welche von Abney 1880 als Entwickler bereits beschrieben wurde und sich dadurch insbesondere bei Amateuren eine sehr grosse Beliebtheit verschafft hat, dass dieser Körper als fertig gemischter alkalischer Entwickler sich lange Zeit (Monate hindurch) ohne Zersetzung hält und beim Gebrauch die Finger nicht braun färbt, wie dies bei Verwendung von Pyrogallolentwicklern allerdings der Fall ist. Das Präparat ist insbesondere in jener Form, in welcher dasselbe zuerst von Dr. Byk in den Handel gebracht wurde (Permanent-Hydrochinon), in trockenem Zustande, sehr gut haltbar. Das Permanenthydrochinon besteht aus gelblichen glänzenden Krystallnadeln, welche durch Umkrystallisieren von

[1]) Eder's Jahrb. f. 1898, S. 104.
[2]) z. B. Kaliumdichromat (1 Thl.), Schwefelsäure (1 Thl.), Wasser (20 Thle.).
[3]) Photogr. Corresp. 1898, S. 451.

Hydrochinon bei Gegenwart von [illegible]
Das Präparat enthält nur minimale Mengen [illegible]
sein Verhalten vollkommen jenem von [illegible]
gesehen von der grösseren Haltbarkeit, [illegible]
chinon" seine Beliebtheit verdankt [illegible]
heute von Photographen [illegible]

Als Handelsprodukte, welche [illegible]
insbesondere die verschiedenen [illegible]
häufig als Geheimmittel verkauft werden, [illegible]

Zur Entwicklung von Momentaufnahmen [illegible]
Hydrochinonentwickler empfohlen. [illegible]
zwei Lösungen, deren eine aus Wasser, Natriumsulfit [illegible]
besteht, während die zweite Wasser, gelbes Blutlaugensalz [illegible]
enthält. Solche Entwickler wurden von Balagny und [illegible]
geben. Aehnlich zusammengesetzt ist ein unter dem Namen [illegible]
in den Handel gebrachter Entwickler; derselbe ist ein [illegible]
enthält neben Hydrochinon noch Eikonogen.

Gute Vorschriften zur Herstellung von Hydrochinonentwicklern [illegible]
Zwecke sind die folgenden:

1. Fertig gemischter Hydrochinonentwickler mit Soda.

Man löst in 900 ccm warmem Wasser 75 g neutrales schwefligsaures [illegible] und 10 g Hydrochinon und fügt 150 g krystallisierte Soda hinzu.

Die Flüssigkeit hält sich in gut verkorkten Flaschen viele Monate lang.

Dieser Entwickler wird ohne weiteren Zusatz verwendet. Frischer Entwickler arbeitet mitunter etwas schleierig; mehrfach gebrauchter Entwickler wirkt langsamer, schleierlos, weshalb man denselben aufbewahrt und die Hervorrufung damit [illegible] oder eventuell der frischen Mischung den mehrfach gebrauchten Entwickler zusetzt. Als Verzögerer dient Bromkaliumlösung oder mehrere Tropfen Eisessig.

2. Hydrochinon-Pottaschenentwickler.

Energischer als der Hydrochinon-Sodaentwickler wirkt die Mischung mit Pottasche:

a)	Hydrochinon	10 g
	Natriumsulfit	40 g
	Wasser	400 ccm
b)	Pottasche	20 g
	Wasser	200 ccm.

Man mischt 40 ccm Hydrochinonlösung mit 20 ccm Pottaschenlösung; die Entwicklung dauert länger als Pyro-Soda, ungefähr 4—8 Minuten. Man kann auch 40 ccm Pottaschenlösung mit 20 ccm Hydrochinonlösung nehmen und bekommt dadurch mehr Kraft und kürzere Entwicklungsdauer; auch gleiche Theile Hydrochinon und Pottasche geben grosse Kraft. Manche Plattensorten zeigen während der Entwicklung einen grauen Schleier, welcher beim Fixieren grossentheils verschwindet und der Kopierfähigkeit nicht schadet [1]).

3. Rapid-Hydrochinonentwickler.

Lösung a.

Bestandtheile	Recepte I	II	III	IV
Wasser	1000	1000	1000	1000
neutr. kryst. Natriumsulfit	40	30	35	80
gelbes Blutlaugensalz	120	90	25	32
Hydrochinon	10	10	10	12

[1]) Siehe Eder, Recepte und Tabellen. IV. Aufl., S. 12.

Lösung b.

Aetzkali oder Aetznatron . .	250
Wasser	1000

Zum Gebrauche mischt man per Platte im Format 13 × 18 cm

60 ccm a,
1 — 12 ccm b.

Je mehr von Lösung b in Verwendung gebracht wird, um so „weicher" wird das Negativ werden. Unter normalen Verhältnissen ist die Entwicklung in ca. 1 Minute beendet. Recept I wirkt am kräftigsten und es ist für die kürzesten Momentaufnahmen durchschnittlich auf 60 ccm a 6 ccm b in Verwendung zu bringen. Der Entwickler Recept IV wirkt am wenigsten energisch, ist aber in Folge seines hohen Natriumsulfitgehaltes am längsten haltbar und können viele Platten nach einander in einer Mischung entwickelt werden; überhaupt ist ein gebrauchter Entwickler aufzubewahren und als Zusatz zu frischem Entwickler zu benutzen.

Manche Plattensorten schleiern mit obigen Entwicklern. Es ist in solchen Fällen sehr vortheilhaft, Bromkalium in Verwendung zu ziehen, doch muss es in ganz ungewöhnlichen Quantitäten zugesetzt werden, um einen Erfolg zu garantieren, z. B.:

60 ccm Lösung a, Recept I,
12 „ „ b,
5 — 10 ccm Bromkalium 1 : 10,

eine einfache Verdünnung des Entwicklers mit Wasser wirkt in manchen Fällen auch sehr vortheilhaft. A. Lainer.[1])

(Im Sommer vertragen nicht alle Platten den Entwickler mit Aetzkali, welcher mitunter die Schicht angreift).

Die Gebr. Lumière empfehlen, im Hydrochinonentwickler die kohlensauren bezw. Aetzalkalien durch das dreibasisch phosphorsaure Natron zu ersetzen, durch welches der Entwickler sehr energisch wird, ohne aber Kräuseln der Schichte zur Folge zu haben (wie dies bei Aetzalkalien meistens der Fall ist). Sie geben folgende Vorschrift an:

a) Wasser 400 ccm, Natriumsulfit (wasserfrei) 20 g, Hydrochinon 5 g.
b) Wasser 200 ccm, dreibasisch phosphorsaures Natron 40 g.

Zum Gebrauche mischt man gleiche Theile beider Lösungen.

4. v. Hübl's Entwickler für orthochromatische Kollodionemulsion besteht aus:

1000 ccm Wasser,
20 g Pottasche oder 40 g Soda (krystallisiert),
50 g Natriumsulfit,
2—4 g Hydrochinon (oder bei Anwendung von Soda 3 — 5 g Pyrogallol)
2—4 g Bromkalium.

5. Zur Hervorrufung von Chlorbromsilbergelatineplatten eignet sich folgender Entwickler, welchen auch Schattera für seine Diapositivplatten und Edwards für seine „Spezialplatten" benutzt.

Hydrochinon	3 g,
Natriumsulfit	100 „
Soda	200 „
Pottasche	100 „
Bromkalium	3 „
Wasser	1000 „

Der Entwickler hält sich lange Zeit und giebt warme schwarze Töne.

6. Zur Entwicklung schwach ankopierter Bilder auf Chlorsilberemulsionspapier (Aristo- oder Celloidinpapier) eignet sich nach E. Valenta[2]) folgender Entwickler:

a) Hydrochinon	10 g
Alkohol	100 g

[1]) Photogr. Corresp. 1891, siehe auch Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1892, S. 278.
[2]) „ „ 1892.

b) Schwefligsaures Natron . . 100 g
Wasser . . . . 500 g
Citronensäure . . . . . . 5 g

50 ccm von Lösung a werden mit 50 ccm von Lösung b gemischt und 1000 ccm Wasser zugesetzt.

Der Entwickler arbeitet klar, wenn auch langsam. Der violette Ton des ankopierten Papieres geht in einen gelbbraunen über; die Hervorrufung ist nach 10 bis 15 Minuten, je nach dem Grade des Ankopierens beendigt. Das Bild wird kurze Zeit mit Wasser gespült, um den daran haftenden Entwickler zu entfernen, sodann im Tonfixierbade getont und fixiert.

Durch Erhitzen von Hydrochinon mit Essigsäure bei Gegenwart von Zinkchlorid erhält man Dioxyacetophenon (Chinacetophenon) $C_6H_3\genfrac{}{}{0pt}{}{(OH)_2\,(1, 4)}{CO\,CH_3\,(2)}$, welches gelbliche, bei 202° schmelzende Krystalle darstellt. Diese Verbindung ist bei Gegenwart von Alkalien in Wasser löslich und solche Lösungen entwickeln das latente Bild in analoger Weise wie Hydrochinon, Lumière[1]).

Das Dioxyacetophenon ist ein aromatisches Keton, welcher zur Dioxybenzoesäure im selben Verhältniss steht wie das Acetophenon $C_6H_5CO \cdot CH_3$ zur Benzoesäure $C_6H_5 \cdot CO\,OH$.

Dreiwerthige Phenole. $C_6H_3(OH)_3 = 126$.

Pyrogallol, v-Trioxybenzol (Pyrogallussäure) $C_6H_3(OH)_3$ (1, 2, 3).

```
         OH
         C
   HC/       \C OH
   HC\       /C OH
         C
         H
```

Beim Erhitzen von Gallussäure auf ca. 215° C. spaltet sich dieselbe in Pyrogallol und in Kohlendioxyd:

$$C_6H_2\genfrac{}{}{0pt}{}{(OH)_3}{CO\,OH} = C_6H_3(OH)_3 + CO_2$$

Cazeneuve[2]) mischt Gallussäure mit Anilin (1:2) und erhitzt, wobei die Masse plötzlich unter Temperaturerhöhung erstarrt. Man erhält dabei eine Verbindung von Pyrogallol mit Anilin in Krystallen, welche so lose ist (?), dass man das Anilin mit Benzin oder anderen geeigneten Lösungsmitteln vom Pyrogallol trennen kann.

Das im Handel heute vorfindliche Pyrogallol ist meist sehr rein; es bildet weisse, glänzende, feine nadelartige Krystalle, welche bei 122° C. schmelzen und unzersetzt sublimieren.

Pyrogallol löst sich leicht in Wasser (1:3), Alkohol und Aether, in Chloroform ist es nicht löslich. Die wässerige Lösung reagiert neutral und ist giftig, sie absorbiert (insbesondere bei Gegenwart von Alkalien) lebhaft Sauerstoff. Alkalische Pyrogallollösung färbt sich dabei rasch braun. Oxydationsmittel führen Pyrogallol nicht in Chinon über.

---

[1]) Eder's Jahrb. f. 1898, S. 108.
[2]) Photogr. Nachr. 1892, S. 461, aus Compt. reud. 1892.

Das Pyrogallol giebt mit Ferrosalzen blauschwarze Färbungen, es reduziert die belichteten Silberhalogenverbindungen insbesondere in alkalischer Lösung und wird deshalb als Entwickler in der Photographie verwendet. Da Pyrogallollösungen in Folge ihrer Affinität zum Sauerstoff sich rasch bräunen, setzt man solchen Lösungen, welche als Entwicklerbestandtheil längere Zeit unzersetzt haltbar sein sollen, Natriumsulfit zu, welches seiner Oxydierbarkeit zu Natriumsulfat halber die Zersetzung des Pyrogallols verhindert. Aus sulfithaltigen Lösungen ist Pyrogallol durch Aether ausschüttelbar, nicht aber aus pottaschehaltigen Lösungen.

Jod färbt die wässerige Lösung von Pyrogallol purpurroth.

Reines Pyrogallol soll sich im dreifachen Gewichte Wasser ohne Rückstand lösen, ein Rückstand würde auf die Anwesenheit von Gallussäure schliessen lassen. Beim langsamen Erhitzen muss es schmelzen und verdampfen, die geringe Menge Kohle, welche zurückbleibt, darf beim Glühen keinen Rückstand hinterlassen.

In der Photographie findet das Pyrogallol Verwendung bei verschiedenen Verstärkungsprozessen und als Entwickler für Bromsilbergelatinetrockenplatten.

Zur Verstärkung von Silberbildern im nassen Kollodionverfahren werden Mischungen von Pyrogallol- und Silbernitratlösung verwendet. Ein solcher „Verstärker" besteht beispielsweise aus Pyrogallol 3, Wasser 200 und Citronensäure 4 Thln., wozu vor dem Gebrauche einige Tropfen 5%ige Silbernitratlösung gegeben werden.[1])

Als Entwicklersubstanz hat Pyrogallol inbesondere für Bromsilbergelatinetrockenplatten eine grosse Verbreitung gewonnen. Man benutzt zu diesem Zwecke Mischungen desselben mit verschiedenen Alkalien und mit Natriumsulfit. Sehr kräftig wirkt Ammoniak, giebt aber leicht Grünschleier und wird deshalb immer mit Bromkaliumzusatz verwendet. Soda und Pottasche werden am häufigsten als Alkalien zur Herstellung des Pyrogallolentwicklers verwendet, die letztere in Folge ihrer grossen Löslichkeit für sogenannte „Konzentrierte Entwickler".

Sulfitlösung giebt mit Pyrogallol direkt einen schwachwirkenden Entwickler, Eder[2]); enthalten solche Lösungen ausserdem noch Natriumdicarbonat, so bilden sie langsamwirkende Entwickler, mit denen man auch bei normal belichteten Platten zwar dünne, aber doch brauchbare Negative erhalten kann. Am meisten findet in der Praxis der Pyrogallol-Sodaentwickler Verwendung:

Zur Herstellung eines solchen gut arbeitenden Entwicklers dient folgende Vorschrift:

a) 100 g neutrales schwefligsaures Natron (krystallisiert), 500 g Wasser, 14 g Pyrogallol und 6 Tropfen Schwefelsäure (diese Lösung hält sich in verschlossenen Flaschen mehrere Wochen lang).

b) 50 g krystallisiertes kohlensaures Natron (Soda) werden in 500 g Wasser gelöst.

Man mischt für Porträte und Landschaften:

20 ccm Sodalösung,
20 „ Pyrogallollösung und
20 „ Wasser.

[1]) Eder, Handbuch der Photogr. II. Thl. 1899, S. 260.
[2]) Eder, Handbuch der Photogr. III. „ 1897, S. 129.

Verdünnt man den Entwickler mit gleichen Theilen Wasser, so erhält man sehr zarte Bilder, muss aber die Platte 30—45 Minuten im Entwickler liegen lassen. (Gut geeignet für Interieurs, Momentbilder, Landschaften mit grellen Beleuchtungskontrasten).

Als Verzögerer dienen einige Tropfen Bromkaliumlösung (1 : 10).

Der Entwickler kann 2 bis 3 mal gebraucht werden, wodurch die Matrizen kontrastreicher als in ganz frischem Entwickler werden. Ist der Entwickler durch längeres Stehen (nach 1 bis 2 Stunden) gebräunt, so würde sich die Färbung den Gelatineplatten mittheilen, weshalb zu alter Entwickler nicht mehr verwendet werden soll.

Stark überexponierte Landschaftsaufnahmen entwickelt man unter Zusatz von viel Bromkaliumlösung zum Entwickler, z. B. 30 bis 50, ja sogar 100 Tropfen Bromkaliumlösung auf je 100 ccm Entwicklerflüssigkeit.

Einen haltbaren, fertig gemischten Pyroentwickler erhält man nach folgender Vorschrift:

Man löst 20 g neutrales Natriumsulfit und 10 g krystallierte Soda in 50 ccm kochendem Wasser, lässt ganz abkühlen und fügt 2,8 g Pyrogallol hinzu. Das Gemisch giesst man rasch in kleine Fläschchen, welche man damit ganz füllt, gut verkorkt und eventuell mit Erdwachs verschliesst; es ist viele Wochen lang haltbar. Vor dem Gebrauche wird 1 Vol. des konzentrierten Entwicklers mit 5 Vol. Wasser verdünnt und muss dann sofort verbraucht werden. — Der Entwickler eignet sich gut für Porträte und Landschaften.

Der Pyrogallolentwickler ist kein sogenannter Rapidentwickler wie. z. B. der Metolentwickler, sondern entwickelt das photographische Bild verhältnissmässig langsam und gleichmässig, die Lichter bleiben zart, die Deckung wächst gleichmässig und man erhält bei richtig exponierten Platten gut gedeckte, harmonische Bilder[1]). Er gestattet ferner Ueberexpositionen bis zu einem gewissen Grade auszugleichen. Man kann dadurch, dass man die Platten in Bromkaliumlösung vor der Entwicklung badet und dem Entwickler Bromkaliumlösung zusetzt, selbst sehr stark überexponierte Bilder zu brauchbaren Negativen entwickeln, was ein grosser Vortheil dieses Entwicklers gegenüber manchem der neueren Entwickler ist. — Der Pyroentwickler färbt die Haut sehr leicht braun. Man kann diese Färbung durch Reiben mit feuchten Citronensäurekrystallen entfernen.

Die Pyrogallolentwickler (insbesondere aber Pyro-Ammoniak) färben die Negative leicht gelb oder grünlichgelb. Man kann diesem Uebelstande durch Anwendung von sauren Fixierbädern (siehe S. 53 und 56) abhelfen.

---

[1]) Eder theilt die grosse Anzahl von in der Praxis verwendeten Entwicklern für Bromsilbergelatineplatten nach ihrer Zusammensetzung in zwei Hauptgruppen ein:

1. Gruppe der langsam, gradatim wirkenden Entwickler, z. B. Pyrogallol-Soda-, Hydrochinon-Soda, Brenzkatechin-Soda. Diese Hervorrufer bringen am Negativ zuerst die hellsten Lichter, dann die Halbschatten und nach einiger Zeit erst die Details in den Schatten. Für Momentaufnahmen arbeiten solche Entwickler gewöhnlich etwas hart, weil die Lichter sich übermässig kräftigen, bevor die Schatten ausentwickelt sind. Dagegen haben sie den Vortheil der leichten Regulierbarkeit für verschiedene Expositionszeiten.

2. Rapidentwickler. Dies sind Entwickler, welche Lichter und Halbschatten fast gleichzeitig hervortreten lassen und gleich darauf auch die Details in den Schatten. Das Negativ erscheint anfangs monoton und grau, aber die Lichter kräftigen sich rasch und man kann rechtzeitig die Entwicklung unterbrechen, ohne Mangel an Details in den Schatten befürchten zu müssen.

Zur Entwicklung schwach ankopierter Bilder auf Emulsionskopierpapieren verwendet E. Valenta[1]) Pyrogallol-Citronensäurelösungen, welche Natriumsulfit enthalten.

Ein solcher Entwickler besteht z. B. aus Wasser 1000, Pyrogallol 10, Natriumsulfit 100, Citronensäure 11 g. In diesem Entwickler wirkt die Citronensäure als Verzögerer und es muss daher je nach dem betreffenden Kopierpapiere der Gehalt an dieser Verbindung entsprechend modifiziert werden.

Aus Geweben lassen sich Pyrogallolflecke durch Eintauchen in heisse Oxalsäurelösung und hierauf in 10%ige Chlorkalklösung und Auswaschen entfernen.

Durch Erhitzen von Pyrogallol und Essigsäure bei Gegenwart von Zinkchlorid auf 149—150° C. erhält man das

Gallacetophenon (Trioxyacetophenon, Alizaringelb C)

```
         OH
         C
   HC╱     ╲C OH
   HC╲     ╱C OH
         C
       CO·CH3
```

Dasselbe bildet perlmutterglänzende Krystalle vom Schmp. 168° C. Alkalische Lösungen dieses Präparates entwickeln das latente Bild auf Gelatinetrockenplatten energisch (Lumière[2]).

Oxyhydrochinon (a-Trioxybenzol) $C_6H_3(OH)_3$ (1, 2, 4) entsteht durch Schmelzen von Hydrochinon mit Kali und besitzt die Eigenschaft, das latente Bild auf Bromsilbergelatineplatten in ähnlicher Weise zu entwickeln, wie das Hydrochinon (Lumière a. a. O.). Es entwickelt aber auch ohne Alkalien nur mit Natriumsulfit, doch erhält man in diesem Falle flaue dünne Matrizen (Andresen)[3]).

Phloroglucin (s-Trioxybenzol) $C_6H_3(OH)_3$ (1, 3, 5) entsteht beim Schmelzen von Resorcin sowie von verschiedenen Harzen mit Kali resp. Natron. Es bildet grosse verwitternde Prismen, die unzersetzt sublimieren, Schmp. 128°. Es wird durch Eisenchlorid dunkel violett gefärbt. Phloroglucin entwickelt das latente photographische Bild nicht.

Phloroglucin dient zum Nachweise von Holzschliff oder verholzten Gewebezellen im Papier, in dem es in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Salzsäure diese Zellen roth färbt (siehe Papierprüfung S. 302).

Amine.

Phenylamin (Anilin, Amidobenzol) $C_6H_5NH_2$, MG. = 93. Entsteht, wenn Nitrobenzol mit Wasserstoff im status nascendi in Berührung kommt:

$$C_6H_5\cdot NO_2 + 3\,H_2 = C_6H_5\cdot NH_2 + 2\,H_2O.$$

Zu diesem Zwecke wird Mirbanöl (siehe S. 312) mit Eisenfeilspänen und

---

[1]) Photogr. Corresp. 1892.
[2]) Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1898, S. 108.
[3]) „ „ „ „ „ 1894, S. 397.

Salzsäure erhitzt. Das Anilin findet sich auch in den Destillationsprodukten der Steinkohle. Es ist eine farblose ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem unangenehmen Geruche, welche bei 182 °C. siedet und das spez. Gew. = 1,036 (bei 0° C.) hat. Anilin löst sich leicht in Alkohol und Aether; in Wasser ist es nur schwer löslich. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig, (Anwendung im Anilindruck siehe S. 157); es koaguliert Eiweiss, ist ziemlich giftig und färbt sich beim Aufbewahren unter dem Einflusse des Lichtes nach und nach braun.

Es verbindet sich mit Säuren sehr leicht und bildet schön krystallierte Salze. Der Wasserstoff der NH_2-Gruppe kann durch Alkoholradikale ersetzt werden, wodurch Basen von der Zusammensetzung $C_6H_5NH{\cdot}R$ entstehen wie z. B. das Aethylanilin $C_6H_5{\cdot}NH{\cdot}C_2H_5$; auch das zweite H-Atom der NH_2-Gruppe kann durch ein Alkoholradikal ersetzt werden. Das Anilin verhält sich den Aminbasen sehr ähnlich und wird deshalb Phenylamin genannt; man kann es als Ammoniak betrachten, in welchem ein H durch das einwerthige Radikal Phenyl C_6H_5 ersetzt ist.

Fügt man zu einer wässerigen Anilinlösung Chlorkalk, so färbt sich die Flüssigkeit purpurroth. Durch Oxydation von Anilin mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure entsteht eine schöne tiefblaue Färbung, welche bald wieder verschwindet (das Anilin geht dabei in Chinon über). Der betreffende blauviolette Farbstoff wird im Grossen dargestellt und führt den Namen Mauve (Anilinpurpur, Anilinviolett, Perkinsviolett auch Mauveïn); es war dies der erste Anilinfarbstoff, welcher in den Handel gelangte (1857).

Das Anilin wird im Grossen dargestellt; es dient hauptsächlich zur Fabrikation der Anilinfarbstoffe und wird photographisch im Anilinprozess (siehe S. 158) zur Hervorrufung der Bilder verwendet.

Anilinsulfat (schwefelsaures Anilin) $(C_6H_7N)_2H_2SO_4$, MG. = 284 wird durch Absättigen von Anilin mit Schwefelsäure und Krystallisierenlassen der Lösung in weissen blätterigen Krystallen erhalten. Seine Lösung in Wasser färbt Holz gelb (Erkennung von Holzschliff in Papieren).

Das Anilinchlorid (salzsaures Anilin) $C_6H_7N{\cdot}HCl$, MG. = 129,4 krystallisiert aus einer gesättigten Lösung in grossen weissen Tafeln; es giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz $(C_6H_7N{\cdot}HCl)_2PtCl_4$ welches gelbe in Wasser leicht lösliche Blättchen bildet.

Methylanilin $C_6H_5NH{\cdot}CH_3$ und Dimethylanilin $C_6H_5N(CH_3)_2$ werden durch Erhitzen von Anilin mit Methylchlorid hergestellt und finden ebenso wie die Athylververbindungen zur Herstellung von Farbstoffen Verwendung.

Wenn an die Stelle von H der NH_2-Gruppe im Anilin ein Säureradikal tritt, so entsteht ein Anilid. Wie aus Ammoniumacetat durch Erhitzen Acetamid $CH_3{\cdot}CO{\cdot}NH_2$ unter Abspaltung von Wasser gebildet wird, so zerfällt in analoger Weise das Anilinacetat in Acetanilid und Wasser:

$$C_6H_5NH_2{\cdot}CH_3COOH = H_2O + C_6H_5NH{\cdot}C_2H_3O.$$

Wird das zweite H-Atom der NH_2-Gruppe ebenfalls durch den Säure-

rest C_2H_3O ersetzt, so erhält man das Diacetanilid $C_6H_5N\langle^{C_2H_3O}_{C_2H_3O}$.
Das Acetanilid dient unter dem Namen „Antifibrin", als Fiebermittel.

Lässt man auf Anilin Monochloressigsäure $C_2H_3ClO_2$ einwirken, so erhält man Phenylglycin $C_6H_5NH \cdot CH_2COOH$. Das Oxyphenylglycin $C_6H_4\langle^{OH}_{NH \cdot CH_2COOH}$ (siehe S. 317) spielt als Entwicklersubstanz eine Rolle.

Diphenylamin $(C_6H_5)_2NH$ bildet unangenehm blumenartig riechende weisse Blätter von brennendem aromatischen Geschmacke. Es löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Ligroin und ist ein sehr empfindliches Reagens auf Holzstoff (Orangefärbung) und auf Chromgelb, welches damit beim Betupfen dunkelgrün wird. (Behrend)[1]. Eine Lösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure wird durch Spuren von Salpetersäure intensiv blau gefärbt (empfindliche Reaktion auf Salpetersäure).

Durch Nitrieren von Diphenylamin erhält man das Hexanitrodiphenylamin, dessen Ammon- oder Natronsalz den unter dem Namen Kaisergelb oder Aurantia bekannten gelben Farbstoff bildet. Es entspricht bezüglich seiner Zusammensetzung der Formel:

$$HN\langle^{C_6H_2(NO_2)_3}_{C_6H_2(NO_2)_3}$$

Aurantia ist in Alkohol leicht, in Wasser nur wenig löslich. Es wird in der Photographie zur Herstellung von Gelbscheiben empfohlen; zu diesem Zwecke färbt man Kollodium mit einer alkoholischen Lösung des Farbstoffes.

H. W. Vogel[2]) empfiehlt für helle Gelbscheiben 0,22 g, für dunkle Gelbscheiben 0,3 g Aurantia in 25 ccm Alkohol und 75 ccm 2 %igem Kollodion zu lösen und auf Glasplatten aufzugiessen. E. Vogel verwendet mit chromalaunhältiger Gelatine überzogene Glastafeln, welche mit Aurantiakollodion (2 g Aurantia in 50 ccm Alkohol und 60 ccm 4 %iges Kollodion) übergossen und mit Kanadabalsam aneinander gekittet wurden, als Dunkelzimmerscheiben.

Triphenylamin $(C_6H_5)_3N$ bildet grosse wasserhelle tafelförmige Krystalle.

Diamine- und Polyamine. Aus den Dinitrobenzolen entstehen die Phenylendiamine $C_6H_4(NH_2)_2$ durch Reduktion, in ähnlicher Weise wie Anilin durch Reduktion des Mirbanöles erhalten wird.

Die Di- und Polyamine sind meist feste, in Tafeln und Blättchen krystallisierende Verbindungen, welche sich in Wasser leicht lösen. Die anfangs farblosen Lösungen bräunen sich rasch an der Luft. Diese Verbindungen sind um so leichter oxydierbar, je mehr Amingruppen sie enthalten.

Die drei isomeren Diamine unterscheiden sich wesentlich durch ihr Verhalten gegen Reagentien. Charakteristisch für das o-Phenylendiamin ist dessen Verhalten gegen Ferrichlorid, mit dem es eine dunkelrothe Färbung giebt.

---

[1]) Photogr. Chronik 1895, S. 373.

[2]) Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1894, S. 301.

Das p-Phenylendiamin, sowie dessen Homologe finden Anwendung als Entwicklersubstanzen in der Photographie.

p-Phenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$ (1, 4), MG. = 108 wird durch Reduktion von Acet-p-nitranilid $C_6H_4NO_2 \cdot NH \cdot C_2H_3O$ mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Die salzsaure Verbindung wird behufs Gewinnung der freien Base mit Soda destilliert. Die Base krystallisiert aus ätherischer Lösung in blätterförmigen Krystallen vom Schmp. = 140°, während aus Wasser monokline Krystalle erhalten werden, welche in der Flüssigkeit nach und nach in rhombische Blättchen übergehen. Die Base ist in Alkohol und Aether leicht löslich, weniger in Wasser und daher aus wässerigen Lösungen (selbst aus stark alkalischen) mit Aether ausschüttelbar. Durch Oxydation erhält man Chinon $C_6H_4O_2$; bei Gegenwart von Anilin dagegen die unter dem Namen der Safranine bekannten Farbstoffe.

Eine Chlorkalklösung erzeugt in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung von p-Phenylendiamin „Chinindichlorimid", welches sich in Form gelber Flocken abscheidet. (Krause). Die Diazoverbindung des p-Phenylendiamins giebt mit α-Naphtol-ε-disulfosäure einen rothvioletten Farbstoff. (Andresen.)

Als Entwicklersubstanz in der Photographie wird die salzsaure Verbindung verwendet, deren Zusammensetzung der Formel $C_6H_4(NH_2)_2 \cdot 2HCl$ entspricht. Dieselbe krystallisiert in Tafeln, ist leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol und unlöslich in Salzsäure.

Das salzsaure p-Phenylendiamin wirkt bei Gegenwart von kohlensauren Alkalien in wässeriger Lösung als kräftiger Entwickler für Bromsilbergelatineplatten.

Andresen, welcher (1888) die Entwicklereigenschaften dieser Verbindung zuerst erkannte, empfiehlt folgende Vorschrift:

p-Phenylendiaminchlorhydrat . . .	1 g.
Wasser	50 g.
Pottaschelösung (1:10)	50—100 ccm.

Die Haltbarkeit dieses Entwicklers ist jedoch nur eine geringe. Sie liesse sich bedeutend erhöhen, wenn man demselben Natriumsulfit in genügender Menge zusetzen könnte. Dies ist jedoch aus dem Grunde nicht möglich, weil das Natriumsulfit bei p-Phenylendiaminentwicklern stark verzögernd wirkt, wie Eder[1]) nachgewiesen hat. Der obige Entwickler wurde von Andresen später aufgegeben, da er sich rasch braun färbt und daher zur Entstehung von Gelbschleier Veranlassung giebt und vor den übrigen damals bekannten Entwicklersubstanzen keine Vortheile bot.[2]) Neuester Zeit ist derselbe aber wieder unter dem Namen „Metacarbol" von Amerika aus durch Chavant in den Handel gebracht worden und wird als Idealentwickler von amerikanischen Journalen gepriesen.

Viel besser als das p-Phenylendiamin eignen sich nach J. Hauff die alkylierten Phenylendiamine, das Mono- und Dimethyl-(Aethyl))-p-Phenylendiamin und deren Homologe[3]). Das Dimethyl-p-phenylendiamin (p-Amidodimethylanilin) $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$

---

[1]) Photogr. Corresp., S. 311.
[2]) Photogr. Wochenbl. 1896, S. 274.
[3]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1893, S. 242.

wird dargestellt, indem man Nitrosodimethylanilin mit Zinn und Salzsäure behandelt, aus der Lösung durch Einleiten von HCl-gas das Zinndoppelsalz fällt, dieses in Natronlauge einträgt und die abgeschiedene Base mit Benzol aufnimmt[1]). Nadelförmige farblose Krystalle Schmp. 41°, Siedep. 257°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Diese Verbindung lässt sich durch folgende Reaktion nachweisen: Man kocht die wässerige Lösung in einem Reagenzglase, das man durch ein mit $HgNO_3$-Lösung befeuchtetes, getrocknetes Filterchen verschliesst; die Spitze desselben färbt sich grün. (Möhlau).

Die alkylierten Phenylendiamine zeichnen sich durch ausserordentliche Löslichkeit, sowie durch die Eigenschaft aus, schon mit kohlensauren Alkalien das photographische Bild zu entwickeln. Sie ertragen Zusätze von Natriumsulfit. Die Haltbarkeit solcher Lösungen ist eine sehr grosse.

Zur Entwicklung empfiehlt sich z. B. für Dimethyl-p-Phenylendiamin die Vorschrift:

1 g Dimethyl-p-phenylendiamin,
5 „ Natriumsulfit,
5 „ Pottasche,
100 „ Wasser.

Interessant ist, dass die alkylierten p-Phenylendiamine auch schon ohne Anwendung von Pottasche lediglich mit schwefligsauren Alkalien entwickeln.

Wenn man die alkylierten p-Diamine carboxyliert, so erhält man Entwicklersubstanzen, welche das latente Bild weniger rasch als diese entwickeln, aber eine weit grössere Dichtheit des Silberniederschlages bei gleich feinem Korn geben, dabei besitzen diese Entwicklerlösungen eine sehr grosse Haltbarkeit[2]).

Die nach der allgemeinen Formel;

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)\ NR'R'' \\ (4)\ NHC_nH_{2n}COOH\end{matrix} \quad (R = \text{Alkyl})$$

zusammen gesetzten Dialkylglycine sind ebenfalls brauchbare Entwicklersubstanzen.[3])

Hydrazine und Hydroxylamine.

Die aromatischen Hydrazine leiten sich vom Diamin (Hydrazin) $NH_2—NH_2$ (siehe S. 15) ab und besitzen ebenso wie die Hydroxylamine stark reduzierende Eigenschaften.

Phenylhydrazin $C_6H_5 \cdot NH—NH_2$, MG. = 108, entsteht aus dem Diazobenzolchlorid, wenn man dasselbe mit Salzsäure und Zinndichlorid behandelt. Farblose Krystallmasse Schmp. 23° C. Sdp. 233° C. Mit Salzsäure bildet es ein schwerlösliches Salz $C_6H_8N_2 \cdot HCl$. Es ist wie alle Hydrazine ein kräftiges Reduktionsmittel, welches Fehlingsche Lösung (Kupfersulfat — Seignettesalz — Aetzkali) schon in der

[1]) Beilstein, Handb. d. organ. Chem. III. Bd. (1890), S. 901.
[2]) Zusatz zum D. R. P. 69582 der Firma J. Hauff in Feuerbach ertheilt 1891.
[3]) Zusatz zum D. R. P. 69582 vom 20. August 1891.

Kälte reduziert. Das Phenylhydrazin hat die Eigenschaft das latente photographische Bild zu entwickeln. Doch hat dasselbe bisher keine Bedeutung als Entwicklersubstanz gewonnen. Das Gleiche gilt vom Diphenylhydrazin $(C_6H_5)_2N \cdot NH_2$ welchem ein geringeres Entwicklungsvermögen als dem Phenylhydrazin zukommt. E. Votocek[1]).

Phenylhydrazin wurde als Entwickler von Dr. Jacobsen empfohlen. Derselbe wandte eine 5%ige Lösung von schwefelsaurem Phenylhydrazin mit Sodalösung an. Das genannte Salz ist ziemlich lichtempfindlich und die Lösung verändert sich deshalb rasch, so dass man Gelbschleier beim Entwickeln erhält.

Auch andere Hydrazine z. B. jene der Homologen des Benzols, (Toluol, Xylole u. s. w.) und die Hydrazine des Naphthalins geben Entwicklersubstanzen, wie auch die betreffenden Carbon- und Sulfosäuren zu diesem Zwecke verwendet werden können.

Die kräftigen Reduktionswirkungen, welche dem Phenylhydrazin innewohnen, veranlassten Andresen[2]), einige Derivate desselben in der gleichen Richtung zu untersuchen. Die Versuche, welche er gemeinschaftlich mit Dr. Schulthess ausführte, ergaben ebenfalls ausschliesslich negative Resultate, so dass er zu der Annahme neigt, dass auf diesem Wege wirklich gute Entwickler für Bromsilbergelatine nicht anzutreffen sind. Die folgenden Mittheilungen beanspruchen daher nur ein theoretisches Interesse.

Oxyphenylhydrazin $C_6H_4\begin{matrix}(1)\,OH\\(4)\,NH-NH_2\end{matrix}$. Der Körper ist isomer mit Diamidophenol: $C_6H_3\begin{matrix}OH\\NH_2\\NH_2\end{matrix}$, (siehe dieses), sein Verhalten gegen Bromsilbergelatine jedoch ein völlig abweichendes. Die reduzierenden Eigenschaften der Verbindung werden zwar, wie beim Diamidophenol, schon durch die neutralen schwefligsauren Salze geweckt; während jedoch das Diamidophenol (Amidol) mit 10 Theilen dieses Salzes 1 : 200 in Wasser gelöst, auf einer im Warnerke-Sensitometer belichteten Bromsilbergelatineplatte 25 Grad W. bei tadelloser Klarheit und Gradation entwickelte, resultierte bei der neuen Verbindung unter denselben Umständen ein dünnes, verschleiertes, gelb gefärbtes Bild. Durch Zugabe beträchtlicher Mengen Bromkalium gelang es, die Neigung zur Schleierbildung etwas zu beheben, doch nahm dann die Gelbfärbung so bedeutend zu, dass an eine Verwendung der Substanz als Entwickler nicht gedacht werden konnte.

Amidophenylhydrazin $C_6H_4\begin{matrix}(1)\,NH_2\\(4)\,NH-NH_2\end{matrix}$ giebt mit neutralen schwefligsauren Salzen ebenfalls dünne verschleierte Bilder.

Eine Verbindung von der Zusammensetzung einer Oxyphenylhydrazinsulfosäure $C_6H_4\begin{matrix}(1)\,OH\\(4)\,NH-NH-SO_2OH\end{matrix}$ wirkt mit neutralen schwefligsauren Salzen nicht, mit kohlensauren Alkalien dünn und schleierig hervorrufend. Ganz analog verhält sich die isomere Verbindung von der Zusammensetzung:

$$C_6H_3\begin{matrix}(1)\,OH\\(2)\,SO_2OH,\\(4)\,NH-NH_2\end{matrix}$$

während die ebenfalls untersuchten Hydrazinderivate von der Zusammensetzung

$$C_6H_3\begin{matrix}(1)\,OH\\(2)\,NH-NH_2\\(4)\,SO_2OH\end{matrix} \quad \text{und} \quad C_6H_2\begin{matrix}(1)\,OH\\(2)\,NH-NH_2\\(4)\,SO_2OH\\(6)\,COOH\end{matrix}$$

selbst mit kaustischen Alkalien kein Entwicklungsvermögen zeigten.

[1]) Photogr. Corresp. 1898, S. 458.

[2]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1897, S. 170.

Weiter wurde eine Verbindung

$$C_6H_4{}^{(1)\,OH}_{(4)\,NH-N=C}{}^{CH_3}_{CH_3}$$

geprüft. Die Löslichkeitsverhältnisse der Substanz erforderten die Verwendung kaustischer Alkalien, welche damit kräftig reduzierende Lösungen gaben, doch tritt vorzeitige Verschleierung beim Entwickeln ein. Nach Zugabe grösserer Mengen Bromkaliumlösung wurden jedoch leidlich klare Bilder erhalten.

Phenylhydroxylamin C_6H_5NH-OH, MG. = 109, entsteht bei vorsichtiger Reduktion von Nitrobenzol mit Zinkstaub und Wasser. Es wird bei der Behandlung mit Säuren leicht in p-Amidophenol umgelagert und besitzt stark reduzierende Eigenschaften. Seine Verwendbarkeit als Entwicklersubstanz wurde von Lumière in Lyon[1]) und später von Dr. Andresen[2]) ausführlichst untersucht.

Lumière und Seyewetz[3]) geben folgende Vorschrift zur Herstellung eines Entwicklers mit Phenylhydroxylamin:

Phenylhydroxylamin	1 g
Natriumsulfit (wasserfrei)	3 „
Wasser	100 ccm
Bromkalium, 10 %ige Lösung . . .	8 „

Alkalizusatz verstärkt die Schleierbildung.

Andresen[4]) fand, dass das Phenylhydroxylamin zwar ein sehr bedeutendes Reduktionsvermögen besitzt, zum Entwickeln klarer Bilder auf Bromsilbergelatineplatten jedoch noch weniger brauchbar ist, als das Phenylhydrazin; er möchte daraus den Schluss ziehen, dass die Gruppen, welche das Entwicklungsvermögen einer Verbindung in erster Linie bedingen (OH und NH_2), um einen guten Entwickler für Bromsilbergelatine zu liefern, direkt am Kern der Verbindung angelagert sein müssen.

Die Fabrik von Kalle & Co. in Bieberich a. R. stellt aromatische Hydroxylaminverbindungen her, (D. R. P. Nr. 89978), indem die entsprechenden aromatischen Nitroverbindungen der Reduktion unterworfen werden[5]) und Stebbins[6]) empfiehlt Phenylhydroxylamin als Entwicklersubstanz, welche ohne Alkalizusatz blos mit Natriumsulfitlösung kräftig wirkt.

Diazo- und Azoverbindungen.

Als Diazoverbindungen bezeichnet man Verbindungen, welche eine Gruppe von zwei untereinander doppelt gebundenen Stickstoffatomen $-N=N-$ enthalten, von denen eine der beiden freien Stickstoffvalenzen durch einen Benzolkern gesättigt ist.

Unter Azoverbindungen verstehen wir Verbindungen welche die Gruppe $-N=N-$ einmal enthalten, in welcher Gruppe jedoch beide freie Stickstoffvalenzen durch Benzolkerne gesättigt erscheinen.

Dis-, Tris-, ... Polyazoverbindungen sind Körper, in denen die Azogruppe $-N=N-$ zwei, drei . . . . xmale enthalten ist.

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1895, S. 62.
[2]) „ „ „ „ „ 1897, S. 169.
[3]) „ „ „ „ „ 1895, S. 64.
[4]) A. a. O.
[5]) Photogr. Arch. 1897, S. 62.
[6]) Photogr. Times. 1898, S. 8.

Leitet man Salpetrigsäuregas in einen Brei von salpetersaurem Anilin und verdünnter Salpetersäure, so löst sich das Anilinsalz auf und es entsteht eine Flüssigkeit, aus welcher durch Alkohol und Aether lange seidenglänzende Nadeln von salpetersaurem Diazobenzol $C_6H_5N_2 NO_3$ gefällt werden.

Diese Verbindung ist farblos und sehr explosiv, wie die meisten Diazoverbindungen. Die Diazoverbindungen entstehen nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5NH_2HNO_3 + NO \cdot OH \text{ giebt: } C_6H_5 \cdot N = N \cdot NO_3 + 2\,H_2O.$$

In denselben sättigen sich also zwei Verbindungseinheiten eines jeden der beiden so gebundenen Stickstoffatome gegenseitig ab, weshalb der Atomkomplex $-N=N-$ zweiwerthig auftritt. Die Atomgruppe $C_6H_5-N=N-$ verhält sich daher wie ein einwerthiges Element und ist imstande an Stelle des Wasserstoffes in Säuren, Hydroxyden, in der Amidogruppe von Verbindungen u. s. w. zu treten.

Man bezeichnet die Ueberführung von Amidoverbindungen in Diazoverbindungen als „Diazotieren"; die Diazoverbindungen bilden mit Aminen oder Phenolen leicht Farbstoffe.

Alle Diazoverbindungen vermögen sich mit schwefligsauren Salzen zu „diazosulfosauren Salzen" zu vereinigen, welche schön krystallisierte Körper darstellen, in denen die Eigenschaften der Diazoverbindungen vollkommen maskiert sind. Sie sind sehr beständig, explodieren nicht und wirken auch nicht auf Amine und Phenole farbstoffbildend ein.

Diese Verbindungen sind lichtempfindlich. Auf diesem Verhalten beruht ein von Feer erfundenes Kopierverfahren (siehe unten).

Wenn man Diazobenzolnitrat mit Anilin vermischt, erhält man eine Lösung, aus welcher sich goldgelbe Krystalle von Diazoamidobenzol $C_6H_5N=N \cdot NH \cdot C_6H_5$ ausscheiden. Diese Verbindung geht bei Gegenwart von Anilinsalzen in das isomere Amidoazobenzol $C_6H_5N =NC_6H_4NH_2$ über, welches als gelber Farbstoff „Anilingelb" im Handel erschien und Wolle und Seide direkt färbt.

Sättigt man die zweiwerthige Gruppe $C_6H_5-N=$ durch dieselbe Gruppe, so erhält man das

Azobenzol $C_6H_5-N=N-C_6H_5$. Dasselbe krystallisiert in rothen tafelförmigen Krystallen und ist der einfachste Körper in der Gruppe der Azoverbindungen.

An Stelle der Phenylgruppen im Azobenzol $C_6H_5N=NC_6H_5$ können andere Gruppen (Tolyl, Xylyl, Naphtyl u. s. w.) treten, woraus hervorgeht, dass die Zahl der „Azokörper" eine sehr grosse ist. Die Azokörper dieser Art sind keine Farbstoffe, werden aber zu Farbstoffen, wenn man salzbildende Gruppen, (OH, NH_2 u. A.) in ihr Molekül einführt (Azofarbstoffe).

Kopierverfahren mittels Diazoverbindungen.

Diese Verfahren beruhen auf der Lichtempfindlichkeit der Diazoverbindungen und deren Kombinierbarkeit mit Phenolen und Aminen zu Azofarbstoffen.

Es existieren drei verschiedene Verfahren, welche sich in folgender Weise gruppieren lassen.[1] 1. Das Feersche Verfahren, 2. Der Primulinprozess, 3. Andresens Diazotypverfahren.

Das Adolf Feersche Verfahren[2]) beruht darauf, dass diazosulfosaure Salze ($R-N=N-SO_3Na$) durch das Licht in eine kuppelungsfähige Form der zu Grunde liegenden Diazoverbindungen übergehen und dann mit gleichzeitig anwesendem Phenolalkali, resp. salzsaurem oder freiem aromatischen Amin unter Bildung von Azofarbstoffen in Reaktion treten. Man erhält bei diesem Verfahren unter einem Negativ ein positives Bild.

Zur Ausführung des Feerschen Verfahrens wird Papier oder Gewebe mit einer verdünnten molekularen Mischung eines diazosulfosauren Salzes (z. B. des Anilins, des Benzidins oder ihrer Homologen) und eines Phenolalkalis (z. B. Phenol, Resorcin, α- und β-Naphtol) oder eines salzsauren oder freien Amines (Anilin, Naphtylamin, Phenylendiamin und Homologe) imprägniert. Das Papier oder Gewebe wird sodann im Dunklen getrocknet und unter einem Negative ca. 5 Minuten im Sonnenlichte oder bei genügend kräftigem elektrischen Lichte kopiert. Bei der Belichtung wird an den vom Lichte getroffenen Stellen der unlösliche Azofarbstoff gebildet, während an den vom Lichte geschützten Stellen die Präparation im ursprünglichen Zustande der Farblosigkeit und Löslichkeit verbleibt, dieselben werden beim Waschen der Kopie aufgelöst, während das unlösliche Farbstoftbild dabei sowie beim Behandeln mit stark verdünnter Salzsäure unverändert bleibt.

Als Beispiele seien folgende Präparationen angeführt: 1) 25 g toluoldiazosulfosaures Natron, 25 g β-Naphtol, 8 g Aetznatron 1000 Thle. Wasser. 2) 25 g ditolyltetraazosulfosaures Natron, 20 g Phenylendiamin, 1000 ccm Wasser. 3) 25 g ditolyltetraazosulfosaures Natron, 22 g Resorcin, 16 g Aetznatron, 1000 ccm Wasser.

Der Primulinprozess[3]) beruht auf der Thatsache, dass die Diazoverbindungen im Lichte so verändert werden, dass sie die Fähigkeit sich mit Phenolen und Aminen zu Azofarbstoffen zn vereinigen verlieren. Unter einer Matrize belichtet kann daher der unveränderte Rest der Diazoverbindung durch Vereinigung mit einem Phenol oder Amin zur Bildererzeugung verwendet werden. Man erhält ein Positiv nach einem Positiv. Ausführung des Primulinprozesses siehe S. 343.

Der von Dr. Andresen erfundene „Diazotyp-Prozess“ (1894) beruht auf der Thatsache, dass manche Diazoverbindungen im Lichte unter Bildung schwer löslicher Phenole zerfallen, welche nun ihrerseits befähigt sind mit gewissen Diazoverbindungen zu schwer löslichen Azofarbstoffen zusammenzutreten. (Näheres siehe Naphtylamin).

Die orangegelben bis rothen Azofarbstoffe sind optische Sensibilisatoren. Sie steigern die Lichtempfindlichkeit von Bromsilbergelatine

---

[1]) Andresen in Eders Handb. d. Photogr. IV. Thl. II. Aufl., S. 561.

[2]) D. R. P. Nr. 53455 vom 5. Dezember 1889.

[3]) D. R. P. Nr. 56606 Cross, Bevan und Green am 2. September 1890 ertheilt.

trockenplatten für grüne und gelbe Strahlen für das Stück von E bis D des Spektrums und darüber hinaus, wobei diese Wirkung sich an jene des gewöhnlichen Bromsilbers anschliesst, ohne eine Lücke zwischen beiden entstehen zu lassen. Eder.[1])

Als Sensibilisatoren für den grünen Theil des Spektrums sind gewisse Tropäoline zu erwähnen wie z. B. das Helianthin und Jasmin von Geigy in Basel.

Das Helianthin (Methylorange, Tropäolin II, Orange III) $C_6\,H_4\!<\!\begin{smallmatrix}SO_3\,Na\\ N=N-C_6\,H_4\,N\,(C\,H_3)_2\end{smallmatrix}$ sensibilisiert Bromsilbergelatine mit einem kräftigen Maximum zwischen D und E; es wirkt günstig und die Wirkung reicht bis über D hinaus. Eder a. a. O.

Diamidoazobenzol (Chrysoidin) $C_6\,H_5-N=N-C_6\,H_3\,(NH_2)_2$ bildet braune glänzende Krystalle, welche sich in Alkohol leicht lösen; die dunkelorangegelbe Lösung dieses Farbstoffes absorbiert kräftig die ultravioletten, violetten und blauen Strahlen und wird deshalb in der Photographie zur Herstellung dunkler Gelbfilter verwendet. Zu diesem Zwecke kann man auch mit 2 % Chrysoidin gefärbten Negativlack benutzen, mit dem Glasplatten übergossen werden. Auch die Tropäoline können zu diesem Zwecke verwendet werden.

Die Klasse der Azofarbstoffe umfasst eine grosse Anzahl von Farbstoffen, welche technisch als solche grosse Bedeutung erlangt haben.

Eine Zahl von Azofarbstoffen wurde von J. M. Eder,[2]) Eberhard[3]), E. Valenta[4]) u. A. bezüglich ihres Sensibilisierungvermögens für Bromsilber untersucht und ich verweise diesbezüglich auf die betreffenden Arbeiten.

Als Sensibilisator für die rothen Strahlen des Spektrums hat sich nach des Verfassers Versuchen das von den Elberfelder Farbwerken in den Handel gebrachte Disazoschwarz B H N bewährt. Dasselbe giebt unter Verwendung eines Ammoniakvorbades (Alkohol 200, Wasser 800, Ammoniak 20 ccm) und darauffolgenden Farbstoftbades (Farbstofflösung (1 : 500) 50, Alkohol 200, Wasser 800, Ammoniak 10 ccm — Badezeit 2 Minuten), Platten, welche eine viermal so grosse Empfindlichkeit im Roth besitzen als Nigrosinplatten (siehe diese) und den Cyaninbadeplatten naturgemäss noch weit mehr überlegen sind. Die Platten besitzen ein Maximum der Rothempfindlichkeit bei C ½ D und das Sensibilisierungsband reicht bei entsprechend langer Belichtung von B bis über D ¼ E.

Ein empfehlenswerther Sensibilisator ist ferner das Benzonitrolbraun,[5]) welches ein Band von C ½ D bis über E reichend mit dem Maximum bei D ½ E giebt und sehr kräftig wirkt auch ein Disazofarbstoff, welchen die Baseler Gesellschaft für chem. Industrie unter dem Namen „Carbidschwarz“ in den Handel bringt. Derselbe ist wasserlöslich und die violettschwarze Lösung färbt sich auf Zusatz von Ammoniak röthlich. Der Farbstoff giebt ein Band, welches vom Blaugrün bis über A vollkommen gleichmässig wirkt, ist aber weit unempfindlicher als dies z. B. bei Eosin der Fall ist. Dennoch dürfte dieser Farbstoff bei Aufnahmen zu Zwecken des Dreifarbendruckes unter Umständen sehr gute Dienste leisten.

---

[1]) Sitzber. d. Akad. d. Wiss., Wien 1885, Bd. XCII, Abth. II, S. 1351.

[2]) Siehe dessen Abhandlungen in den Sitzungsberichten der kais. Akad. der Wissenschaften „Ueber die Wirkung verschiedener Farbstoffe auf das Verhalten des Bromsilbers gegen das Sonnenspektrum“, Bd. 92 (1885) und Bd. 94 (1886) II. Abthlg.

[3]) Photogr. Corresp. 1896, S. 116 u. f.

[4]) Photogr. Corresp. 1897, Atelier der Photogr. 1897, S. 91, Photogr. Corresp. 1898, S. 314.

[5]) Elberfelder Farbwerke.

Allgemeines über optische Sensibilisatoren.

In den fünfziger Jahren stellte Draper das Gesetz auf, dass „bei jeder durch das Licht hervorgerufenen Veränderung gewisse Strahlen von bestimmter Brechbarkeit absorbiert werden und dass ohne eine solche Absorption keine photochemische Veränderung möglich sei".

H. W. Vogel erweiterte diesen Satz, indem er nachwies, dass nicht nur die Absorption des lichtempfindlichen Körpers selbst, sondern auch jene von beigemengten Stoffen bei der chemischen Wirkung des Lichtes eine Rolle spiele.

Viele Farbstoffe, von welchen wir einige bereits besprochen haben insbesonders aber von jenen, welche wir im folgenden Abschnitte „Triphenylmethanfarbstoffe" kennen lernen werden, besitzen die Eigen-

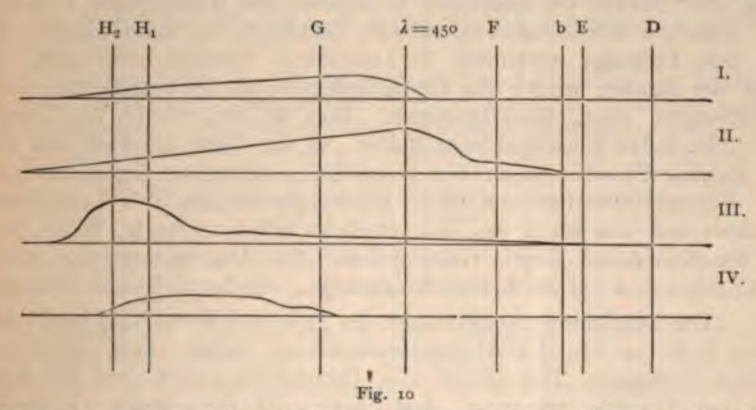


Fig. 10

I. Bromsilber, violettempfindlich. II. Bromsilber, blauemfindlich. III. Chlorsilber, ultraviolett-empfindlich. IV. Chlorsilber, violettempfindlich.[1])

schaft, Chlor-, Brom- oder Jodsilber zu färben und demselben die Eigenschaft zu ertheilen, dass es für gewisse Strahlen empfindlich wird, für welche es im ungefärbten Zustande eine sehr geringe Empfindlichkeit besitzt. Wir nennen, wie bereits im I Theil dieses Buches (S. 88) besprochen wurde, solche Farbstoffe optische Sensibilisatoren. (H. W. Vogel).

Es existiert heute bereits eine sehr grosse Anzahl von Farbstoffen, welchen die obige Eigenschaft zukommt und ihre Zahl wächst mit dem fortwährenden Ansteigen der Anzahl von bekannten Theerfarbstoffen in hohem Masse.

Sowohl das Verhalten des Chlorsilbers als auch dasjenige des Bromsilbers für sich gegenüber den verschiedenen Strahlen des Spektrums ist ein anderes, wenn diese Salze aus wässerigen oder wenn dieselben aus alkoholischen Lösungen gefällt werden, wie von H. W. Vogel nachgewiesen wurde und aus der obenstehenden Figur ersichtlich ist. Vogel unterscheidet daher ein ultraviolettempfindliches Chlorsilber, (in Gelatineemulsionen) und ein violettempfindliches (in Kollodionemul-

[1]) Aus H. W. Vogels Handb. der Photographie.

sionen, ferner ein violettempfindliches Bromsilber (in Kollodionemulsionen) und ein blauempfindliches Bromsilber (in Gelatineemulsionen).

Abgesehen von der verschiedenen Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers, je nachdem es in Gelatine- oder Kollodionlösung gefällt wurde, übt das Vehikel selbst aber ebenfalls einen nicht unbedeutenden Einfluss auf die Wirkung der optischen Sensibilisatoren aus.

So üben z. B. beim Badeverfahren manche Farbstoffe, welche auf Bromsilberkollodion in minimalen Mengen bereits sensibilisierend wirken, auf Bromsilbergelatineplatten fast gar keine Wirkung aus und zwar einfach aus dem Grunde, weil diese Farbstoffe sich der Gelatine gegenüber als substantive Farbstoffe verhalten, während sie Kollodionschichten nicht färben. Was die Lage der „Sensibilisierungsbänder" d. h. jener Bezirke des Spektrums in welchen die Wirkung der betreffenden optischen Sensibilisatoren auftritt, anbelangt, so muss dieselbe wie aus dem Eingangs erwähnten Draperschen Gesetze hervorgeht, mit jener der Bänder, welche das Absorptionsspektrum der betreffenden Farbstofflösungen zeigt, übereinstimmen. Dies ist nun, wie H. W. Vogel[1]) und J. M. Eder[2]) nachgewiesen haben, in der That der Fall und sind die kleinen Verschiebungen der Sensibilisierungsbänder gegen die Lage der Absorptionsbänder von dem Brechungsvermögen des betreffenden Vehikels und von jenen des Hologensilbers selbst abhängig, indem hierbei die Kundsche Regel Geltung hat. Die Untersuchungen, welche Eder (siehe a. a. O.) diesbezüglich anstellte, ergaben folgende Resultate:

„Das Sensibilisierungsmaximum des gefärbten Bromsilbers liegt weiter gegen Roth zu als das Absorptionsmaximum irgend eines der untersuchten Lösungen. Die Dichte des Bromsilbers (d = 6.353) ist gegen jene der Gelatine so gross, dass man wohl die grössere Dichte des brechenden Mittels als Grund dieser Verschiebung ansehen kann."

„Die Lage des Absorptionsmaximums des Farbstoffes (in Gelatine) und des Sensibilisierungsmaximums auf gefärbtem Bromsilber im Spektrum ist nicht konstant. Die Differenz beträgt bei den gebräuchlichen Sensibilisatoren beiläufig 30 Milliontel Millimeter Wellenlänge."

„Das Absorptionsspektrum von mit Eosin (siehe dieses) gefärbtem Bromsilber und das Maximum der photographischen sensibilisierenden Wirkung von Eosin auf Bromsilber decken sich vollkommen."

„Abweichungen des Absorptionsspektrums gefärbter Gelatinefolien von dem photographischen Spektrumbild auf dem ebenso gefärbten Bromsilber dürfen als keine Ausnahme von dem Absorptionsprinzip betrachtet werden, denn das Absorptionsspektrum eines gefärbten Mediums gestattet niemals einen sicheren Schluss auf das Absorptionsspektrum eines anderen ebenso gefärbten Mediums."

Eder theilt die Farbstoffe, welche optische Sensibilisatoren darstellen, in zwei Klassen:

1. Solche, welche das Spektrum von Violett gegen Roth allmählich fortschreitend absorbieren und deren photographische Wirkung sich ohne

---

[1]) Handb. d. Photogr. I. Thl. 1890, S. 209 u. f.
[2]) Ber. d. kais. Akad. d. Wissensch. Wien, mathem.-naturw. Cl. 1885, S. 1369.

Maximum eng an die gewöhnliche photographische Wirkung anschliesst. Hierher gehören: Berlinerblau, Poirrieblau, Anilinblau, Chrysanilin, verschiedene Ponceauarten, Curcuma, Neutralviolett, Chrysolin, Jasmin, Säureorange — die verschiedenen Sorten Acridingelb und Acridinorange u. s. w.

2. Farbstoffe, welche einen Absorptionsstreifen und ein entsprechend nach Roth zu verschobenes Sensibilisierungsmaximum zeigen. Hierher gehören die meisten optischen Sensibilisatoren, z. B. die bereits geschilderten Sensibilisatoren und jene, welche der Klasse der Triphenylmethanfarbstoffe (siehe diese) angehören.

Ein optischer Sensibilisator wirkt um so kräftiger, wenn er gleichzeitig die Fähigkeit besitzt, chemisch zu sensibilisieren. (H. W. Vogel a. a. O.). Ein Beispiel hierfür bietet das Eosinsilber (siehe Eosin), welches die Empfindlichkeit des Bromsilbers (in Kollodion) auf das 40fache zu erhöhen vermag.

Was den Einfluss der Lichtechtheit eines Farbstoffes auf dessen Sensibilisierungsvermögen anbelangt, so stellte H. W. Vogel[1]) seinerzeit den Grundsatz auf, dass nur jene Farbstoffe, welche lichtunecht sind, als optische Sensibilisatoren wirken. Unter den zahlreichen Farbstoffen, welche in den letzten Jahren auf ihr Sensibilisierungsvermögen untersucht wurden, finden sich jedoch viele deren Lichtechtheit eine ziemlich bedeutende ist, weshalb obiger Satz heute nicht mehr seine volle Geltung hat.

Prüfung von Farbstoffen auf deren Sensibilisierungsvermögen.

Zu diesem Zwecke bedient man sich am besten eines Spektrographen, wie er S. 208 d. B. beschrieben wurde. Zur Bestimmung der Lage der Sensibilisierungsbänder wird eine Spektrumaufnahme mit Sonnenlicht gemacht, während zur Bestimmung der relativen Empfindlichkeit der sensibilisierten Platten in den betreffenden Spektralbezirken sich eine konstante künstliche Lichtquelle am besten eignet.

An der k. k. graphischen Lehr- und Versuchsanstalt wird die Prüfung von Farbstoffen auf deren Sensibilisierungsvermögen sowohl unter Benutzung von direktem Sonnenlichte als auch von künstlichem Lichte vorgenommen. Als künstliche Lichtquelle dient das an gelben Strahlen ziemlich reiche Licht eines 50 Kerzen-Siemensbrenners, welches in einer Entfernung von 140 mm vom Spalte eines kleinen Vogelschen Spektrographen (siehe S. 208) aufgestellt wird. Zwischen dieser Lichtquelle und dem Spektrographen ist ein kleiner Bunsenbrenner mit Chlornatriumasbestfaden eingeschaltet, welche Einrichtung es ermöglicht die Natriumlinien in das kontinuierliche Spektrum der Gasflammen zu photographieren. Die Spaltweite beträgt für diese Aufnahmen 40 Trommeltheilstriche, für Aufnahmen bei Sonnenlicht 5 Theilstriche.

Zur Vornahme der Prüfung werden gewöhnliche Bromsilbergelatineplatten des Handels mit verschieden konzentrierten Lösungen des betreffenden Farbstoffes sensibilisiert (wenn thunlich unter Zusatz von 1 % Ammoniak, eventuell auch von Silbernitrat) und zwar wird ein Versuch mit einer Lösung von 1 Thl. Farbstofflösung (1 : 500) in 100 Thln. Wasser,

[1]) Handb. d. Photogr. I. Thl. 1890, S. 220.

ein anderer mit 10 Thln. Farbstofflösung in 100 Thln. Wasser als Färbebad, gemacht. Die Platten werden bei Lichtausschluss in dem Färbebade 2 Minuten belassen, dann mit der Farbstofflösung abgespült und im Finstern getrocknet. Exponiert wird 5, 10, 20, 40 und 120 Sekunden, durch Verschiebung der Platte. Hierauf wird mit Pyrogallol-Sodaentwickler (siehe S. 328) entwickelt (5 Minuten bei völligem Abschluss jedes Lichtes), dann wird die Platte fixiert, gewaschen und getrocknet. — Als Normalplatte dient eine Platte, welche mit einer Erythrosinlösung (1:500) 3 Thle., Wasser 100 Thle. und Ammoniak 2 Thle. sensibilisiert wurde. Der Vergleich dieser Platte mit derjenigen des betreffenden Farbstoffes gestattet einen Schluss auf die Wirkung des betreffenden Farbstoffes. Die Lage der Sensibilisierungsbänder kann mit Hülfe einer Sonnenspektrums-Aufnahme oder dadurch, dass man sich eine Skala, welche der Dispersion des betreffenden Apparates entspricht, anfertigt und die Linie D durch Auflegen des Photogrammes auf diese Skala mit der entsprechenden Wellenlänge auf derselben in Uebereinstimmung bringt, ermittelt werden.

Toluol und seine Derivate.

Toluol (Methylbenzol) $C_6H_5 \cdot CH_3$, MG. = 92 findet sich im Steinkohlentheer und kann künstlich durch Behandeln eines Gemenges von Monobrombenzol und Methyljodid mit Natrium erhalten werden. Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 111°. Es wird von Oxydationsmitteln in Benzoësäure umgewandelt:

$$C_6H_5CH_3 + 3O = C_6H_5COOH + H_2O$$

Toluol kann auch als Methan, in welchem ein Wasserstoff durch Phenyl ersetzt erscheint, betrachtet werden. (Phenylmethan).

Das Toluol ist ebenso wie das Benzol ein sehr gutes Lösungsmittel für verschiedene Harze. Es wird zur Herstellung von Lacken verwendet.

Lainers Negativ-Mattlack besteht aus: Aether 100 ccm, gepulverter Sandarak 10 g, Toluol (technisch) 35—40 ccm. Den Aether giesst man in ein Fläschchen und setzt 10 g pulverisierten Sandarak zu; bei kräftigem Schütteln löst sich das Harz in wenigen Minuten. Nun filtriert man die Lösung durch ein Faltenfilter und versetzt das Filtrat mit 35—40 ccm Toluol. Obwohl man auch bei geringerem Toluolzusatz einen Mattlack erhalten würde, empfiehlt es sich trotzdem, ca. 35—40 ccm desselben zuzusetzen, da die Schichten gleichartiger werden und weniger leicht wellige Streifen entstehen.

Nitrotoluol $C_6H_4 < {NO_2 \atop CH_3}$, MG. = 137, wird durch Behandeln von Toluol mit Salpetersäure in zwei isomeren Modifikationen erhalten, deren eine Krystalle bildet, während die andere eine dem Mirbanöl ähnliche Flüssigkeit darstellt. Die Nitrotoluole gehen beim Behandeln mit Wasserstoff im status nascendi in Amidotoluole $C_6H_4 < {NH_2 \atop CH_3}$ über, welche analog dem Anilin, Toluidine genannt werden. Das aus krystallisiertem Nitrotoluol, in welcher die Nitrogruppe in der para-Stellung zur Methylgruppe steht, darstellbare p-Toluidin bildet farblose

bei 40,5 ° C. schmelzende Krystalle. Das flüssige o-Nitrotoluol geht bei derselben Behandlung in das bei 191 °C. siedende o-Toluidin über.

Durch Erhitzen von Para-Toluidin mit Schwefel und Behandeln der enstandenenen Amidobase mit rauchender Schwefelsäure bei niederer Temperatur wird ein gelber Farbstoff, das Primulin, gewonnen.

Das im Handel vorfindliche Primulin ist ein Gemisch der Natriumsalze der Monosulfosäuren der höheren Dehydrothioparatoluidinderivate mit etwas Salz der Dehydrothioparatoluidinsulfosäure (Schultz a. a. O.) Das Primulin findet Anwendung im sogenannten Primulinprozesse.[1])

Der von Green, Cross und Bevan erfundene Primulinprozess (D. R. P. N. 56606 vom 2. September 1890) geht in erster Linie von dem durch Green zuerst dargestellten Primulin aus. Letzteres ist ein wasserlöslicher gelber Farbstoff, welcher sich nach Art der sogenannten substantiven Baumwollfarbstoffe ohne Beize auf Papier oder Baumwollgeweben fixieren lässt. Werden derartig gelbgefärbte Materialien der Einwirkung wässeriger salpetriger Säure ausgesetzt, so erfolgt alsbald die Bildung der Diazoverbindung des Primulins auf der Faser. Die Lichtempfindlichkeit dieser Diazoverbindung ist es nun, welche dem Verfahren zu Grunde liegt. Unter einem Positiv dem Lichte ausgesetzt, verlieren die den Lichtern des Positivs entsprechenden Partien der Diazoverbindung die Fähigkeit, sich bei der Behandlung mit Lösungen von Phenolen oder Aminen zu färben. Man erhält aus diesem Grunde nach einem Positiv wieder ein Positiv. Durch Andresen wurde der Primulinprozess erweitert[2]), indem er fand, dass die Diazoverbindungen sich mehr oder weniger schnell im Licht zersetzen, und dass insbesondere die Tetrazoverbindungen (aus Benzidin, Tolidin, Dianisidin, Diamidostilben u. s. w.) sehr lichtempfindlich sind und in dieser Hinsicht sogar das Primulin zum Theil übertreffen und vor diesem insbesondere den Vorzug haben, Bilder mit wesentlich besseren Weissen zu liefern.

Zur Ausführung des Primulinverfahrens löst man 10 g Primulin in 300 ccm heissem Wasser und filtriert. Hierauf legt man entsprechend zugeschnittene Stücke Leinen oder Baumwollgewebe in die noch lauwarme Flüssigkeit und bewegt die Schale während 10 Minuten. Die Färbung ist dann vollendet. Man wäscht nun sorgfältig in Wasser und taucht darauf einzeln in folgende Diazotierungsflüssigkeit:

Käufliches Natriumnitrit . . .	6,6 g
Salzsäure	15 ccm
Wasser	1000 ccm

Man trocknet im Dunkeln und belichtet unter einem Diapositiv. Letzteres muss zweckmässig recht kräftig sein. Nach vollendetem Kopieren wird energisch gewaschen und dann mit einem der folgenden Entwickler behandelt:

für Roth:

β-Naphtol	3 g
Aetznatron	4 g
Wasser	300 ccm

für Orange:

Resorcin	2 g
Aetznatron	3,3 g
Wasser	300 ccm

---

[1]) Eders Handb. d. Photogr. IV. Thl. II. Aufl. 1898, S. 563.
[2]) Eders Jahrb. für 1896, S. 261. Photogr. Corresp. Juniheft 1895.

für Purpur:

α-Naphtylamin	4 g
Salzsäure	10 Tropfen
Wasser	200 ccm

Andere Entwickler aus primären und sekundären Aminen können ebenfalls Anwendung finden, z. B. das als Entwickler für Bromsilbergelatine geschätzte Eikonogen:

für Schwarz:

Eikonogen	4 g
Wasser	300 ccm

Auch die Pyrogallussäure lässt sich verwenden

für Braun:

Pyrogallol	3,5 g
Wasser	300 ccm

Das Bild schiesst mit diesen Entwicklern heraus und erreicht in kurzer Zeit volle Intensität. Nach dem Entwickeln wird gewaschen, ausgetrocknet und der noch feuchte Stoff geglättet.

Das Toluol liefert drei isomere Oxytoluole, $C_6H_4\langle{}^{OH}_{CH_3}$, welche als Kresole bezeichnet werden. Die verschiedenen Farbflechten enthalten Dioxytoluol (Orcin) $C_6H_3 \begin{cases} OH\ (1) \\ OH\ (3) \\ CH_3\ (5) \end{cases}$, welches in ammoniakalischer Lösung an der Luft leicht Sauerstoff aufnimmt, wobei N-hältige rothe oder violette Verbindungen gebildet werden (Orseille).

Von den Amidoderivaten des Kresols ist das salzsaure Diamidokresol als Entwicklersubstanz brauchbar, dasselbe giebt mit Natriumsulfit einen sehr energisch wirkenden Entwickler, welcher jedoch dem Amidol in mancher Beziehung nachsteht. Eder und Valenta.

Als Vorschrift zu Herstellung eines derartigen Entwicklers kann folgende dienen:

Diamidokresol	0,5 g
Wasser	100 ccm
Natriumsulfit	5 g

Die Glycine des o-Amido-m-Kresols und des m-Amido-o-Kresols sind nach dem Hauffschen Patente ebenfalls brauchbare Entwicklersubstanzen.[1]) Dasselbe gilt von den alkylierten Amidokresolen und zwar vom p-Amido-m-Kresol und vom m-Amido-o-Kresol.

Das p-Amido-m-Kresol ist nach den Hauffschen Patenten die Mutterverbindung des Metols, welches letztere von Hauff als Monomethyläther dieser Verbindung bezeichnet wird (siehe S. 316)[2]). Wenn auch das heute im Handel vorfindliche Präparat Monomethyl-p-Amidophenol ist, so ist doch das Kresolderivat eine Substanz, welche diesem an Energie der Wirkung nicht nachsteht und sich jedenfalls sehr gut zur Herstellung photographischer Entwickler eignet.

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1893, S. 246.
[2]) Ibid. S. 241.

Analog dem p-Phenylendiamin (s. S. 332) existiert ein p-Toluylendiamin; dasselbe wird durch Reduktion von o- oder m-Amidoazotoluol mit Zinn und Salzsäure erhalten. Die Base ist eine blätterige weisse Masse (Schmp. 64°, Sdp. 273—274°C.), welche sich leicht in Alkohol, Aether, Wasser und heissem Benzol löst, aus welch letzterer Lösung es beim Erkalten in blätterigen Krystallen auskrystallisiert. Reaktion: Versetzt man die Lösung eines p-Toluylendiaminsalzes mit wenig o-Toluidin und dann mit Ferrichlorid, so entsteht eine intensivgrüne Färbung.[1])

Das Mono- und Dimethyl- (Aethyl-p-Phenylen- (Toluylen-, Xylilen)-Diamin, sowie deren Glycine eignen sich nach J. Hauff[2]) sehr gut zur Entwicklung des latenten Bildes auf Bromsilbergelatinetrockenplatten.

Benzylgruppe.

Toluol giebt, wenn Chlor in der Kälte darauf einwirkt, Chlortoluol $C_6H_4<^{Cl}_{CH_3}$; bei Siedehitze entsteht aber Benzylchlorid $C_6H_5CH_2Cl$, indem das Chlor in die CH_3-gruppe eintritt, welche Verbindung eine bei 176°C. siedende Flüssigkeit darstellt.

Benzylchlorid giebt bei Siedetemperatur mit Chlor behandelt Benzalchlorid $C_6H_5CHCl_2$; es kann durch Behandeln mit Ammoniak in Benzylamin $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, durch Erhitzen mit Essigsäure und Kaliumacetat in Benzylacetat $C_6H_5CH_2 \cdot O \cdot COCH_3$ u. s. w. umgewandelt werden.

Benzylalkohol $C_6H_5 \cdot CH_2OH$ wird durch Erhitzen von Benzylacetat mit Aetzkali erhalten und ist eine farblose bei 207°C. siedende Flüssigkeit.

Man kann den Benzylalkohol auch als Methylalkohol auffassen, in welchen eine C_6H_5-gruppe (Phenyl) statt Wasserstoff eingetreten ist:

$$CH_2<^{H}_{OH}, \qquad CH_2<^{C_6H_5}_{OH}$$

Methylalkohol = Carbinol, Benzylalkohol = Phenylcarbinol,

er ist daher auch der einfachste existierende aromatische Alkohol.

Benzaldehyd $C_6H_5 \cdot CHO$ wird durch Oxydation des Benzylalkohols erhalten oder indem man Benzalchlorid $C_6H_5CHCl_2$ mit Natronlauge erhitzt; farblose, stark nach bitteren Mandeln riechende Flüssigkeit (Bittermandelöl), Sdp. 180°C. Es kann an Stelle von Alkalien in phenolartigen Entwicklersubstanzen im Entwickler verwendet werden, wirkt aber nur in sehr geringem Masse.

Benzoesäure (Benzoylsäure), C_6H_5COOH, MG. = 122, findet sich in verschiedenen Harzen namentlich im Benzoeharz, aus welchem diese Säure auch dargestellt wird (Acidum benzoicum ex resina). Wird auch aus Benzotrichlorid durch Erhitzen mit Wasser in geschlossenen Gefässen künstlich erzeugt. Farblose Blätter oder Nadeln,

[1]) Beilstein, Handb. d. organ. Chem. III. Bd. (1890). S. 928.
[2]) Eders Jahrb. f. 1893, S. 242.

geruchlos (die aus Harz dargestellte Säure riecht angenehm vanilleartig), löst sich in 500 Thln. Wasser, die Lösung reagiert und schmeckt sauer. Zusätze von Natriumsulfat und Borax erhöhen die Löslichkeit. Alkohol und Aether lösen Benzoesäure ziemlich leicht auf.

Die Benzoesäure, sowie deren Salze (Benzoate) wurden als Zusätze zu Goldtonbädern empfohlen (siehe S. 189). Hier wirken die letzteren in der Weise, dass sie in den stark verdünnten Lösungen langsam dissoziieren und das freiwerdende Alkali das Aurisalz in Aurosalz umwandelt.

Ein Benzoatgoldtonbad empfiehlt z. B. J. Bourier[1]) für Albuminpapierkopien, es besteht aus: Wasser 1000 Thle., Natriumcarbonat 5 Thle., Benzoesäure 10 Thle. und Aurichlorid 1 Thl.

Nach Henderson[2]) bewirkt ein Zusatz von Benzoesäure zur Bromsilbergelatineemulsion das Zustandekommen klarer, dichter Negative.

Von Derivaten der Benzoesäure sind zu erwähnen Sulfo-, Nitro- und Amidobenzoesäure.

Die Sulfobenzoesäuren $C_6H_4<{COOH \atop SO_3H}$ sind zweibasische Säuren. Das heute als Surrogat für Zucker vielfach verwendete Saccharin ist ein Ammoniakderivat der o-Sulfobenzoesäure.

Das Saccharin (Benzoesäuresulfimid) reagiert mit Phenolen und Amidophenolen unter Bildung von Verbindungen, welche mit den Phtaleïnen eine grosse Aehnlichkeit besitzen und von Monnet & Koetschet als Sacchareïne bezeichnet werden. Das Sacchareïn des Tetrabromressorcins, sowie jenes des (halogenierten?) Diäthyl-m-Amidophenols und die den Sacchareïnen entsprechenden Sulfureïne sind prachtvoll fluoreszierende rothe Farbstoffe, welche in Bezug auf ihr Sensibilisierungsvermögen mit gewissen Eosinfarbstoffen sehr übereinstimmen, wie Verfasser fand.

Starke Salpetersäure verwandelt die Benzoesäure in Nitrobenzoesäure $C_6H_4<{NO_2 \atop COOH}$; diese wird durch Reduktionsmittel in Amidobenzoesäure $C_6H_4<{HN_2 \atop COOH}$ umgewandelt. In der Amidobenzoesäure kann der Wasserstoff der Carboxylgruppe wie in der Benzoesäure durch Metalle vertreten werden, andererseits verbindet sich die Amidogruppe wieder leicht mit Säuren, ähnlich wie dies beim Amidotoluol der Fall ist.

Durch Einführung von Benzoyl ($C_6H_5 \cdot CO$) in Amidoessigsäure ($CH_2 \cdot NH_2\,COOH$) wird die im Harne der Pflanzenfresser vorfindliche Hippursäure $CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ gebildet, welche auch entsteht,

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ | \\ COOH \end{array}$$

wenn Benzoesäure den thierischen Körper passiert.

Das Silbersalz der Hippursäure ist als lichtempfindliche Schichte auf Papier sehr empfindlich; es giebt, je nach dem es mit oder ohne Ammoniakräucherung dem Lichte ausgesetzt wird, bei Silberüberschuss 12 resp. 24% der Empfindlichkeit von Chlorsilbernormal-

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1892, S. 437.
[2]) Photogr. News 1883, S. 324.

papier; ohne Silberüberschuss aber 16—50% und ziemlich intensive rothbraune Färbungen. (Marktanner-Turneretscher a. a. O.).

Oxybenzylgruppe.

Die Verbindungen dieser Gruppe enthalten an Stelle eines Wasserstoffatomes im Benzolreste der Benzylverbindungen eine OH-Gruppe, sind daher zugleich Phenole.

Von Saligenin $C_6H_4<^{OH}_{CH_2OH}$, welches einen Oxybenzylalkohol darstellt, leitet sich die Salicylsäure ab, indem analog wie bei den Alkoholen, welche wir bereits kennen gelernt haben, durch Austritt von Wasserstoff das entsprechende Salicylaldehyd $C_6H_4<^{OH}_{COH}$ und aus diesem durch Oxydation die Säure:

Salicylsäure (Orthooxybenzoesäure) $C_6H_4<^{OH}_{COOH}$, MG. = 138 entsteht. Dieser letztere Körper wird im Grossen durch Erhitzen von Phenolnatrium mit CO_2 in geschlossenen Gefässen auf 130° C. dargestellt, wobei als Zwischenprodukt „Phenolkohlensaures Natron" $C_6H_5O \cdot COONa$ entsteht.

Die Salicylsäure bildet farblose Krystalle, welche leicht in heissem Wasser löslich sind und sich beim Erkalten dieser Lösung zum grossen Theile wieder abscheiden. Sie löst sich ferner in Alkohol und Aether.

Die Salicylsäure wirkt fäulnisswidrig, wesshalb dieselbe auch als Zusatz zu Bromsilbergelatineemulsionen empfohlen wurde. (Eder und Toth)[1]. Ein Zusatz von Salicylsäure zu Pyrogallollösungen macht dieselben haltbarer, auch geben nach Stolze[2]) mit solchen Lösungen hergestellte Entwickler brillante Negative, welche frei von Gelbschleier sind.

Das dem Salicylaldehyd isomere p-Oxybenzaldehyd giebt mit Dimethylanilin einen grünen Farbstoff, von Eder[3]) als „Sensitogrün" bezeichnet, welcher sich mit Alkalien violett färbt und Bromsilber stark gelb- und rothempfindlich macht. (Band vom Grün gegen Roth bis über C, Maximum vor D gegen C).

Eder empfiehlt folgendes Bad für Trockenplatten: 100 ccm Wasser, 4 ccm Farbstofflösung (1 : 400) und 0,5 ccm Ammoniak.

Die beiden mit der Salicylsäure isomeren Säuren, die Meta- und Para-Oxybenzoesäure entstehen, erstere, wenn man Sulfobenzoesäure mit Aetzkali schmilzt, letztere, wenn man gewisse Harze mit Aetzkali schmilzt. Diese Säuren zerfallen ebenso wie die Salicylsäure beim Erhitzen mit Kalk in Phenol und CO_2.

An diese Säuren schliessen sich Säuren mit zwei und mehr OH-gruppen im Benzolrest an, wie die Protokatechusäure (Dioxybenzoesäure) $C_6H_3(OH)_2COOH$, [CO OH : OH : OH = 1 : 3 : 4], MG. = 199, welche beim Schmelzen verschiedener Gummiharze, von Katechu u. dgl.

---

[1]) Eders Handb. der Photogr. III. 1890., S. 71.
[2]) Photogr. Wochenbl. 1882, S. 226.
[3]) Sitzber. d. kais. Akad. d. Wissensch. XCIV. Bd. II. Abthl. 1886.

mit Aetzkali entsteht, und die Gallussäure (Trioxybenzoesäure) $C_6H_2(OH)_3COOH + H_2O$; [CO OH : OH : OH : OH = 1 : 3 : 4 : 5]; MG. = 188, welche sich in den Galläpfeln vorfindet.

Man stellt die Gallussäure aus Gerbsäure dar, indem man eine Lösung der letzteren mit verdünnter Schwefelsäure kocht, heiss filtriert und das Filtrat erkalten lässt, wobei sich die Gallussäure, welche in kaltem Wasser nur wenig löslich ist, ausscheidet.

Die reine Gallussäure bildet farblose nadelförmige Krystalle, welche in 3 Thln. kochendem und 100 Thln. kaltem Wasser löslich sind.

Alkohol löst Gallussäure leicht, Aether nur sehr wenig. Die Lösung in Wasser reagiert sauer und schmeckt herbe.

Die Gallussäure besitzt die Eigenschaft die Salze der Edelmetalle zu reduzieren, mit Eisenchlorid giebt sie einen blauschwarzen Niederschlag (bei Gegenwart von Eisenchloridüberschuss mit grüner Farbe löslich). — Sie fällt aus einem Gemische von Ferrichlorid und Ferricyankalium Berlinerblau.

Man benutzt die Gallussäure zur Umwandlung von Cyanotypien in schwarze Tintenbilder.

Nach A. Fisch[1]) kann dies geschehen, indem man die Blaudrucke zuerst in eine Lösung von 4 Thln. Aetzkali in 100 Thln. Wasser (Ammoniak und Soda können ebenfalls benutzt werden) taucht, wodurch das Bild in Eisenoxydhydrat umgewandelt wird. Man wäscht es hierauf und behandelt es mit einer Lösung von 4 Thln. Gallussäure in 100 Thln. Wasser, worauf man die Bilder in schwach angesäuertes Wasser legt und endlich mit reinem Wasser abspült.

Die Gallussäure dient vermöge ihrer Reaktion auf Ferrisalze als Entwickler bei den sogenannten Tintenprozessen.

Ein brauchbares derartiges Verfahren ist folgendes:[2]) 10 g Ferrichlorid, 5 g Ferrisulfat und 9 g Weinsäure werden in 100 ccm Wasser gelöst, dann mit einer warmen Lösung von 5 g Gelatine in 50 ccm Wasser gemischt und über Baumwolle filtriert. Das Papier wird mit dieser Flüssigkeit mittels eines Schwammes bei Lampenlicht gestrichen, mit einem breiten Pinsel (Vertreiber) werden die Striche ausgeglichen. Man trocknet rasch an einem warmen Orte im Dunklen.

Kopiert wird ungefähr so lange wie beim Albuminprozess; sobald der Grund weiss geworden ist, wird mit einer Gallussäurelösung entwickelt (1000 Thle. Wasser, 0,5 Thle. Oxalsäure, 6 Thle. Gallussäure) und mit Wasser kurz gewaschen.

Das Verfahren giebt schwarze Linien auf weissem Grunde.

Die Eigenschaft der Gallusssäure aus Silbernitratlösung langsam Silber zu reduzieren findet Ausnutzung bei Herstellung des Gallussäureverstärkers für Bromsilbergelatinetrockenplatten.

Einen solchen Verstärker erhält man nach Belitzky[3]), wenn man zu 100 Thln. einer klaren, 1 %igen Gallussäurelösung 1 Thl. Silbernitrat, 6 Thle. Thle. Eisessig und 50 Thle. Wasser zusetzt. Im nassen Verfahren wurde von Vansant[4]) eine Gallussäureverstärkung empfohlen, welche darin besteht, dass man die Platten mit Sublimat-

[1]) La Photocopie. Paris 1886, S. 33.
[2]) Eder, Handb. d. Photogr., II. Aufl., IV. Thl., S. 257.
[3]) Deutsch. Photogr. Ztg. 1882, S. 125.
[4]) Photogr. Corresp. 1895, S. 357.

lösung behandelt und dann mit $^1/_8$ Thln. Gallussäure, 2 Thln. Aetzkali und 2000 Thln. Wasser übergiesst. Die dadurch entstehende Verstärkung besteht aus Silber und Quecksilber und ist sehr ausgiebig.

Zu Entwicklungszwecken wurden Lösungen von Gallussäure öfters verwendet, jedoch sind dieselben weit weniger wirksam als Pyrogallol, eignen sich aber zur Entwicklung von ankopierten Bildern auf Celloidinpapieren.

Einen solchen Entwickler, bestehend aus: 1000 Thln. Wasser, 4 Thln. Gallussäure, 6 Thln. Citronensäure, 20 Thln. Natriumacetat, 15—20 Thln. Bleicitratlösung 1:10 empfahl Lebiedzinsky[1]) für sein Celloidinpapier. E. Liesegang verwendet einen ähnlichen Entwickler ohne Bleisalze für sein Aristopapier.

Gallussäure bewirkt als Zusatz zum Eisencitratentwickler für Chlorsilberplatten das Entstehen sepiabrauner bis olivebrauner Töne. Hertzka[2]).

Die Gallussäure giebt einen brauchbaren Entwickler für Bromsilbergelatinetrockenplatten, wenn man in die Carboxylgruppe ein Alkyl einführt. Das Aethylgallat $C_6 H_2 <^{(OH)_3}_{CO\,OC_2 H_5}$ und ebenso das Methylgallat, $C_6 H_2 <^{(OH)_3}_{COOC\,H_3}$ sind in alkalischer Lösung energisch wirkende Entwicklerpräparate (Lumière)[3]).

An die Gallussäure anschliessend soll die Gerbsäure, welche sich neben der Gallussäure in den Galläpfeln vorfindet an dieser Stelle besprochen werden.

Gerbsäure (Gallusgerbsäure, Digallussäure-Anhydrid, Tannin) $C_{14} H_{10} O_9 = C_6 H_2 (OH)_3 COO \cdot C_6 H_2 (OH)_2 \cdot CO\,OH$, MG. = 322 findet sich in vielen Pflanzen: im Thee, in den Knoppern, Valoneen und in den Galläpfeln. Sie bildet im reinen Zustande eine farblose, amorphe, glänzende, sehr leichte flockige Masse, welche sich in Wasser leicht, weniger leicht in Alkohol und fast nicht in Aether löst.

Gerbsäurelösungen schmecken herbe zusammenziehend und geben mit Ferrisalzen schwarzblaue Niederschläge. An der Luft bräunt sich ...g nach und nach unter Sauerstoffaufnahme. Beim Kochen mit ...r Schwefelsäure geht die Gerbsäure in Gallussäure über. Die ... Lösung der Gerbsäure gerbt die thierische Haut (Leder-...) und fällt Leim aus seinen Lösungen.

...en der Eigenschaft mit Ferrisalzen schwarze Niederschläge ... findet die Gerbsäure im Tintenkopierprozesse eine ähnliche Ver-...wie die Gallussäure (siehe S. 348), indem man Lösungen der-... Wasser zum Schwärzen des Ferrioxydbildes benutzt.

...erner dient die Gerbsäure zum Schwarzfärben von mit Kalium-...ermanganat verstärkten Pigmentdiapositiven. E. Vogel[4]) empfiehlt ein Gerbsäurebad für Gelatinetrockenplatten, welche Neigung zum Kräuseln oder zur Blasenbildung besitzen.

Dieses Härtebad besteht aus: Gerbsäure 2 Thle., Natriumsulfit 10 Thle., Wasser 500 und Salzsäure 8 Thle.

---

[1]) Gebrauchsanweisung zum betreff. Celloidinpapier.
[2]) Chemikalienkunde 1896, S. 274.
[3]) Eders Jahrb. f. 1898, S. 107.
[4]) Eders Handb. d. Photogr. III. Thl. S. 451.

Gerbsäure wird häufig als Präservativ für Bromsilber- und Jodsilber-Kollodiontrockenplatten benutzt (Russels Tannintrockenverfahren). Auch als Präservativ zu Emulsionen hat es Verwendung gefunden. Es vermehrt die Empfindlichkeit von Jodbromsilbertrockenplatten für Blau und Grün. (H. W. Vogel).

Alkoholische Gerbsäurelösungen wirken als schwache Entwickler für Bromsilberplatten.

Ausser dem Tannin existieren verschiedene andere Gerbstoffe, welche in Pflanzenextrakten wie z. B. im Katechu, Kino u. s. w. vorkommen. Diese Gerbstoffe sind zumeist sehr kompliziert zusammen gesetzt, indem sie Aether von Gerbsäuren und Glucosen (Glucoside) darstellen und daher beim Kochen mit verdünnten Säuren in Traubenzucker und Gallussäure zerfallen.

Das Katechu, welches die Katechugerbsäure enthält, ist das wässerige Extrakt des Kernholzes von Acacia Catechu. Es besteht aus braunen glänzenden bröckeligen Stücken, welche sich in Wasser und Alkohol theilweise lösen. Katechu wurde zur Tonung von Platindrucken empfohlen,[1]) denen es eine braune Farbe ertheilt. Die Bilder müssen frei von jeder Spur Eisen und von Säure sein.

Verbindungen mit acht Atomen Kohlenstoff.

Xylole $C_6H_4<^{CH_3}_{CH_3}$, MG. = 106. Es existieren der Theorie entsprechend drei verschiedene isomere Xylole: Ortho-, Meta- und Paraxylol. Diese Xylole sind alle in demjenigen Theile des Steinkohlentheers enthalten, welcher bei ca. 140° siedet und können durch Behandeln desselben mit Schwefelsäure getrennt werden.

Die Xylole haben Aehnlichkeit mit dem Toluol. Meta- und Paraxylol sieden bei 140 resp. 137° C. Durch Oxydation werden aus denselben in analoger Weise wie beim Toluol Säuren erhalten. Je nachdem eine CH_3-Gruppe oder beide in Carboxyl verwandelt werden, erhält man die einbasischen Toluylsäuren oder die zweibasischen Phtalsäuren.

Mit den Xylolen isomer ist das Aethylbenzol $C_6H_5 \cdot C_2H_5$. Dieser Kohlenwasserstoff enthält aber eine C_2H_5-Gruppe und giebt in Folge dessen bei der Oxydation andere Produkte, indem Aethyl in Carboxyl übergeht, also wie bei Toluol, Benzoësäure entsteht. Die Alkylgruppe wird nämlich bei der Oxydation, gleichgültig ob es nun CH_3 oder C_2H_5 oder C_3H_7 etc. ist, stets in Carboxyl verwandelt, weshalb bei der Oxydation der diesbezüglichen Kohlenwasserstoffe, welche ein solches Radikal enthalten, die entstehenden Produkte dieselben sind.

Die einwerthigen Phenole des Xylols heissen Xylenole: $C_6H_3<^{OH}_{(CH_3)_2}$; sie finden sich im Buchenholztheer.

---

[1]) Photogr. Journ. — Photogr. Rundsch. 1895, S. 152.

Die Amidoderivate der Xylenole und zwar das m-Amido-(v) m-Xylenol, das m-Amido-p-Xylenol, das o-Amido-(v)o-Xylenol und das o-Amido (s) m-Xylenol finden Verwendung in der Photographie, ebenso die Glycine dieser Verbindungen (Hauff'sches Patent). Die ersteren Verbindungen besitzen eine grössere Löslichkeit als die Amidoxylenole selbst (3:100). Die letzteren geben mit Alkalisulfit und Carbonaten sehr klar arbeitende Entwickler, welche sich dem Oxyphenylglycin ähnlich verhalten. Zu Entwicklerzwecken können ferner die Mono- und Dimethyl (Aethyl-) derivate des p-Xylylendiamins $C_6H_2 \cdot (CH_3)_2(NH_2)_2$ und die carboxylirten Dialkylglycine desselben mit Erfolg verwendet werden.[1])

Phtalsäuren: $C_6H_4 \langle {COOH \atop COOH}$, MG. = 166. Die Phtalsäuren sind zweibasische Säuren und entstehen bei der Oxydation der entsprechenden Xylole, sowie aller anderen aromatischen Verbindungen, welche an Stelle von zwei Atomen Wasserstoff im Benzolkerne kohlenstoffhältige Radikale enthalten.

o-Phtalsäure wird im Grossen durch Oxydation von Naphtalin dargestellt und krystallisiert in grossen Prismen. Sie ist im Wasser löslich, schmilzt beim Erhitzen auf 185° C. und zerfällt bei der Destillation in Phtalsäureanhydrid und Wasser:

$$C_6H_4 {COOH \atop COOH} = C_6H_4 \langle {CO \atop CO} \rangle O + H_2O.$$

m-Phtalsäure (Isophtalsäure) krystallisiert aus Wasser in dünnen Nadeln, schmilzt bei 300° C. und sublimiert unzersetzt über.

p-Phtalsäure (Terephtalsäure) stellt ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver dar, welches beim Erhitzen ohne zu schmelzen sublimiert.

Verbindungen mit neun Atomen Kohlenstoff.

Trimethylbenzole. Im Steinkohlentheer finden sich zwei isomere derartige Verbindungen Mesitylen und Pseudocumol: $C_6H_3(CH_3)_3$, MG. = 120.

Mesitylen kann sehr leicht durch Erhitzen von Aceton mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten werden. Es ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 163° C.

Mit Oxydationsmitteln liefert es drei Säuren: die Mesitylensäure $C_6H_3 \langle {(CH_3)_2 \atop COOH}$, die Uvitinsäure $C_6H_3 \langle {CH_3 \atop (COOH)_2}$ und die Trimesinsäure $C_6H_3 \equiv (COOH)_3$.

Die Stellung der Methylgruppen im Mesitylen ergiebt sich aus folgender Betrachtung. Aceton zerfällt beim Erhitzen mit Schwefelsäure, wobei drei Moleküle sich unter Wasserabgabe zu einem Mesitylenmoleküle vereinigen:

---

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1893, S. 241.

$$3\,(CH_3-CO-CH_3)\text{ geben: } \quad \begin{array}{c} CH_3 \\ C \\ HC \quad\quad CH \\ H_3C\cdot C \quad\quad C\cdot CH_3 \\ C \\ H \end{array} \quad + 3\,H_2O$$

welche Vereinigung nur nach dieser Formel vor sich gehen kann. Die Stellung der drei Methylgruppen ist also eine symmetrische. Beim Ersetzen der drei Benzolwasserstoffatome der Reihe nach durch Brom erhält man stets dasselbe Monobromsubstitutionsprodukt.

Das Mesitylen geht bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure in Mesitylensäure $C_6H_3<^{(CH_3)_2}_{COOH}$ über.

Pseudocumol ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 166° siedet. Das Pseudocumol ist ein sehr gutes Lösungsmittel für viele Harze; es löst Asphalt leicht und kann wegen seines hohen Siedepunktes mit Erfolg beim Sulfurieren des Asphaltes als Lösungsmittel verwendet werden. (Valenta a. a. O.)

Das Pseudocumol liefert bei der Oxydation zwei isomere Xylilsäuren $C_6H_3COOH(CH_3)_2$, welche mit Kalk destilliert Meta-, resp. Orthoxylol liefern.

Cumol (Isopropylbenzol) $C_6H_5-CH<^{CH_3}_{CH_3}$ siedet bei 315°; farblose Flüssigkeit, Bestandtheil des römischen Kümmelöles.

Anethol $C_6H_4<^{O\cdot CH_3}_{CH=CH-CH_3}$ ist der Hauptbestandtheil verschiedener ätherischer Oele (Anisöl).

Eugenol $C_6H_3\begin{cases}OH \\ OCH_3 \\ C_3H_5\end{cases}$ findet sich im Nelkenöle.

Zimmtalkohol $C_6H_5-CH=CH-CH_2OH$, ist als Zimmtsäureäther (Styracin) im flüssigen Storax enthalten. Farblose nadelförmige Krystalle, gehen beim Behandeln mit Oxydationsmitteln in Zimmtaldehyd $C_6H_5-CH=CH-COH$ über, welches den Hauptbestandtheil des Zimmtöles bildet und sich an der Luft zu Zimmtsäure $C_6H_5-CH=CH-COOH$, MG. = 148 oxydiert.

Die Zimmtsäure ist in manchen Harzen und Gummiharzen enthalten (Storax, Benzoe, Peru- und Tolubalsam), sie ist der Benzoesäure sehr ähnlich, schmilzt bei 133°C. und kann nach Perkin aus Benzaldehyd durch Behandeln mit Natriumacetat dargestellt werden:

$$C_6H_5COH + CH_3\cdot COONa = C_6H_5-CH=CH-COONa + H_2O.$$

Die Zimmtsäure ist ebenso wie die Methyloxyzimmtsäure (Methylcumarsäure) insofern lichtempfindlich, als im Lichte ohne Aenderung der prozentischen Zusammensetzung polymere Produkte gebildet

werden, was sich durch Erhöhung des Schmelzpunktes von 133° resp. 182° C. auf 274° resp. 282° C. kundgiebt[1]).

Von Verbindungen der Zimmtsäure ist zu erwähnen: das Cinnameïn (Benzylcinnamat) und das Styracin (Cinnamylcinnamat), von denen das erstere im Tolubalsam, das letztere im Storax sich vorfindet.

Melilotsäure $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup OH \\ \diagdown CH_2-CH_2-COOH \end{smallmatrix}$ findet sich neben Cumarsäure $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup OH \\ \diagdown CH=CH-COOH \end{smallmatrix}$ im Steinklee. Das Anhydrid der letzteren Säure, das Cumarin, $C_9H_6O_2$, findet sich in den Tonkabohnen, in der Rinde des Weichselbaumes und in anderen Pflanzen und ertheilt denselben den eigenthümlichen Geruch.

Tyrosin (p-Oxyphenyl-α-Amidopropionsäure, Oxyphenylalanin) $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup OH \\ \diagdown CH_2-CH(NH_2)-COOH \end{smallmatrix}$ ist ein Zersetzungsprodukt der Eiweisskörper und geht beim Erhitzen in Oxyphenyläthylamin $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup OH \\ \diagdown CH_2-CH_2(NH_2) \end{smallmatrix}$ über.

Verbindungen mit zehn bis zwölf Atomen Kohlenstoff,

welche sich an das Trimethylbenzol anschliessen, sind das Tetramethylbenzol (Durol) $C_6H_2(CH_3)_4$, Methylpropylbenzol oder Cymol $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown C_3H_7 \end{smallmatrix}$ (im römischen Kümmelöle vorfindlich, zusammen mit Thymol und Cuminol).

Thymol (Hydrooxycymol) $CH_3-C_6H_3 \begin{smallmatrix} \diagup OH \\ \diagdown C_3H_7 \end{smallmatrix}$ findet sich in blätterigen farblosen Krystallen, schmeckt stark gewürzt und riecht nach Thymian. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer im Wasser und wird an Stelle von Karbolsäure als Zusatz zu Emulsionen, 0,2 gr auf 100 ccm Emulsion, um die Gelatine vor Fäulniss zu bewahren, verwendet. Isomer mit dem Thymol ist das Carvacrol (Cymophenol), welches einen Bestandtheil des Origanumöles bildet.

Thiophenverbindungen.

Das Thiophen wird hergestellt, indem man Acetylen durch siedenden Schwefel leitet:

$$\begin{matrix} CH \equiv CH \\ CH \equiv CH \end{matrix} + S \text{ giebt: } \begin{matrix} HC = CH \\ | \quad\quad > S. \\ HC = CH \end{matrix}$$

Das Thiophen bildet eine aromatisch riechende Flüssigkeit; es findet sich im Steinkohlentheer und ist, da es fast den gleichen Siedepunkt (84° C.) wie das Benzol (80,4° C.) hat, ein ständiger Begleiter des rohen

[1]) Journ. f. prakt. Chemie, 1895, S. 322.

Steinkohlentheerbenzols. Es wird von Schwefelsäure unter Bildung von Thiophensulfosäure $C_4 H_3 S (SO_3 H)$ gelöst.

Die Darstellung und Eigenschaften der Thiophenderivate sind fast buchstäblich jene der Benzolderivate.

Die Thiophensulfosäure liefert ein dem Benzonitril ähnliches Nitril: $C_4 H_3 SCN$. Dasselbe wird durch Alkalien in die der Benzoesäure ähnliche Thiophensäure $C_4 H_3 S \cdot COOH$ übergeführt.

Methylthiophen (Thiotolen) $C_4 H_3 S (CH_3)$ findet sich ebenfalls im Steinkohlentheer und liefert ein Phenol, das Thiotenol $C_4 H_2 S (CH_3) (OH)$.

Verbindungen, welche den Benzolkern zwei- oder dreimal enthalten.

Diphenyl $C_6 H_5 - C_6 H_5$, MG. = 154, entsteht beim Durchleiten von Benzoldampf durch eine glühende Röhre unter Abspaltung von Wasserstoff. Es krystallisiert in farblosen Blättern vom Schmp. = 79,5, Sdp. = 240°, und kann aus Brombenzol durch Einwirkung von Natrium erhalten werden. — Parabromtoluol liefert bei dieser Reaktion Ditolyl $C_{14} H_{14}$, MG. = 180. Salpetersäure verwandelt Diphenyl in Dinitrodiphenyl $C_{12} H_8 (NO_2)_2$, dieses geht durch Reduktion in die entsprechende Amidoverbindung, das Diamidodiphenyl über. Dieser Körper, das Benzidin $C_{12} H_8 (NH_2)_2$, krystallisiert in glänzenden Blättern und wird ebenso wie das Diamidoditolyl oder Tolidin $C_{12} H_6 (CH_3)_2 (NH_2)_2$ zur Darstellung von Azofarbstoffen verwendet.

Das Benzidin lässt sich leicht aus Nitrobenzol darstellen, indem man das Letztere in alkalischer Lösung mit Zinkstaub reduziert. Dabei bildet sich Azobenzol: $2 (NO_2 \cdot C_6 H_5) + 8 H = C_6 H_5 - N = N - C_6 H_5 + 4 H_2 O$, welches durch weitere Reduktion in Hydrazobenzol verwandelt wird, das sich beim Behandeln mit Mineralsäuren in Benzidin umlagert:

$$\begin{array}{c} H \cdot N \cdot C_6 H_5 \\ | \\ H \cdot N \cdot C_6 H_5 \end{array} = \begin{array}{l} C_6 H_4 \cdot NH_2 \\ | \\ C_6 H_4 \cdot NH_2. \end{array}$$

Dr. Andresen verwendet das Benzidin und Tolidin im sogenannten Primulinprozesse (siehe S. 343) an Stelle das Primulins. Er fand, dass die Tetraazoverbindungen dieser Körper besonders lichtempfindlich sind und empfiehlt folgendes Verfahren zur Herstellung von Kopien mit Benzidin[1]):

9,2 g Benzidinbase wird in 200 ccm Wasser gelöst (kochend) und der heissen Lösung eine Mischung von 15 g Schwefelsäure und 15 ccm Wasser zugegeben. Man lässt erkalten und kühlt mittels Eis auf 5—10° C. ab. Nun lässt man eine Lösung von 7,2 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser langsam unter Umrühren einlaufen, wobei mit fortschreitender Diazotierung das ausgeschiedene Benzidinsulfat in Lösung geht.

---

[1]) Eders, Handb. d. Photogr. IV. Thl. II. Aufl. 1898, S. 569.

Man filtriert nach beendigter Reaktion (mittels Jodkaliumstärkepapier ist dies leicht festzustellen) in das fünffache Volumen Alkohol, wodurch die Diazoverbindung abgeschieden wird. Man sammelt sie auf einem Filter, wäscht mit Alkohol und löst ohne zu trocknen (da die Verbindung, wenn trocken, explosiv ist) in 400 ccm destilliertem Wasser, welches auf 5° C. abgekühlt wurde.

Diese kalte Lösung dient zum Sensibilisieren von Papier oder Geweben. Man taucht die Letzteren darin ein, Papier lässt man auf der Lösung schwimmen. Dann wird im Dunklen getrocknet und nach dem Belichten unter einem Diapositiv mittels 2%iger Lösungen von Amidonaphtolsulfosäure, welche das gleiche Gewicht der angewendeten Substanz an kalzinierter Soda enthalten, entwickelt.

Die Benzidin- resp. Tolidin-Farbstoffe: Congo, Benzopurpurin und Naphtolroth wurden von Eder[1]) ausführlichst auf das Sensibilisierungsvermögen für Bromsilbergelatineplatten geprüft. Eder fand, dass diese Farbstoffe die Lichtempfindlichkeit im Grün, Gelb oder Orange erhöhen (Maxim. E bis über D).

Congorubin wirkt nach Valenta[2]) bei längerer Belichtung von C—D $^2/_3$ E, wenn es in Konzentrationen von 1 : 20 000 mit 2% Ammoniakzusatz zur Lösung als Badeflüssigkeit verwendet wird.

Analog dem Benzidin aus Hydrazobenzol entsteht aus Oxyhydroazobenzol durch Umlagerung das Diamidooxydiphenyl. Dasselbe wird durch saure Reduktion aus dem Essigsäureester des Oxyazobenzols gewonnen. Die Acetylgruppe wird bei der Bildung dieses Körpers abgespalten und das Oxyhydroazobenzol umgelagert:

$$\begin{matrix} HN \cdot C_6H_4 \cdot OH \\ | \\ HN \cdot C_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} NH_2 \cdot C_6H_3 \cdot OH \\ | \\ NH_2 \cdot C_6H_4. \end{matrix}$$

Das Diamidoxydiphenyl $C_{12}H_7(NH_2)_2 \cdot OH$, MG. = 200, krystallisiert aus wässeriger Lösung in langen seidigen Nadeln, welche bei 148° C. schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heissem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser und schwer löslich in Benzol. Mit Säuren (Essigsäure) ist es auch in kaltem Wasser löslich. Diamidooxydiphenyl erfordert zur Herstellung von konzentrierteren Lösungen die Anwendung von kaustischen Alkalien. Es liefert bei der Oxydation kein Chinon. Die Diazoverbindung giebt mit Andresenscher[3]) α-Naphtoldisulfosäure einen ponceaurothen Farbstoff. — Diese Reaktion dient zum Nachweis des Diamidooxydiphenyls.

Das Diamidooxydiphenyl giebt mit kaustischen Alkalien unter Zusatz von Natriumsulfit in Lösung gebracht einen kräftig wirkenden Entwickler, welcher Aehnlichkeit mit dem „Rodinal" zeigt. Dieser Entwickler wird in konzentrierter Lösung als dunkelbraune Flüssigkeit unter dem Namen „Diphenal"[4]) von der Firma J. Cassella in Frankfurt a. M. in den Handel gebracht und ist zum Gebrauche mit der 10—15 fachen Wassermenge zu verdünnen.[5])

Das Diphenal besitzt die Eigenschaft, die Schichte der Bromsilbergelatineplatten gelblich zu färben. Einen gebrauchsfertigen Entwickler,

---

[1]) Handb. d. Photogr. III. Thl. 1890, S. 131.
[2]) Photogr. Corresp. 1897, S. 132.
[3]) Andresen: Reaktionen d. Entwicklersubstanzen, Photogr. Corr. 1898, S. 15.
[4]) Siehe J. Precht, Photogr. Corresp. 1897, S. 483.
[5]) D. R. P. 90 960. 1897.

welcher diese Eigenschaft nicht besitzt und dabei kräftig und klar arbeitet, erhält man nach E. Valenta[1]), indem man Diamidooxydiphenyl in Natriumsulfitlösung vertheilt und Aceton zusetzt.

Diphenylbenzol $C_6H_4<^{C_6H_5}_{C_6H_5}$ bildet farblose Krystalle vom Schmp. = 205° C., Sdp. = 400° C.

Diphenylmethan $CH_2<^{C_6H_5}_{C_6H_5}$ wird aus Benzylchlorid, Chloraluminium und Benzol hergestellt; weisse Nadeln, Schmp. = 26° C., in Alkohol und Aether leicht löslich, siedet bei 262° C. und riecht orangenartig.

Benzophenon (Diphenylketon) $CO<^{C_6H_5}_{C_6H_5}$ ist das einfachste aromatische Keton; unter seinen Derivaten ist das p-Diamidobenzophenon zu erwähnen, dessen Tetramethylverbindung bei Einwirkung von Ammoniak in Auramin, einen schön gelben Farbstoff, welcher leicht in Wasser löslich ist, übergeht.

Auramin eignet sich bei mit Eosinpräparaten sensibilisierten Platten, wenn die Gelatine damit gefärbt wird, die Gelbscheibe entbehrlich zu machen, und kommen solche Platten in den Handel.

Triphenylmethan $CH \begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases}$ MG. = 244, wird durch Einwirkung von Al_2Cl_6 auf ein Gemenge von Chloroform und Benzol erhalten.

$$CHCl_3 + 3\,C_6H_6 = CH(C_6H_5)_3 + 3\,HCl$$

Glänzende farblose Blättchen, Schmp. = 92° C. Es geht durch Oxydation in Triphenylcarbinol $OH \cdot C(C_6H_5)_3$ über, welches in Prismen (vom Schmp. = 157° C.) krystallisiert.

Triphenylmethanfarbstoffe.

Unter dieser Bezeichnung pflegt man Derivate des Triphenylmethans und Tolyldiphenylmethans zusammenzufassen, welche aus diesen Körpern durch Eintritt von Amid, Hydroxyl oder Carboxyl hervorgehen. Der Eintritt von drei Amid- oder Hydroxylgruppen führt die genannten Substanzen in die Leukoverbindungen[2]) von zum Theil sehr wichtigen Farbstoffen über.

Man unterscheidet folgende Gruppen dieser Farbstoffe:

1. Die Gruppe des Diamidotriphenylmethans (Bittermandelölgrüngruppe),
2. jene des Triamidotriphenylmethans (Rosanilingruppe),

---

[1]) Photogr. Corresp. 1898, S. 127.

[2]) Unter Leukoverbindungen (Leukobasen) versteht man Substanzen, welche durch Reduktion der Farbstoffe (unter Addition von (meist) zwei Atomen Wasserstoff) entstehen, im Gegensatz zu letzteren ungefärbt sind und durch Oxydation wieder in sie übergeführt werden können.

3. jene des Trioxytriphenylmethans (Auringruppe),
4. jene der Triphenylmethancarbonsäure (Eosingruppe).

Einige Farbstoffe der ersten Gruppe finden als optische Sensibilisatoren für Bromsilber Verwendung.

Bittermandelölgrün (Viktoriagrün, Solidgrün, Echtgrün, Diamantgrün etc.), welches das Chlorzinkdoppelsalz resp. Oxalat des Tetramethyldiamidotriphenylcarbinols $C_6H_5 \cdot C(OH)[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ darstellt und in Wasser leicht lösliche grüne Tafeln bildet, wirkt nach Eder ähnlich dem Methylgrün, als Sensibilisator für die gelbrothen und rothen Strahlen des Spektrums. Verfasser untersuchte das Tetramethyldiamidooxytriphenylcarbinol (Violett R. der Gesellschaft f. chem. Industrie in Basel) und fand die Roth- und Orangewirkung grösser als jene der blaugrünen Strahlen. Man erhält 2 Maxima, von denen das eine bei C, das andere zwischen D und E liegt. Bei längerer Belichtung resultiert ein fast kontinuierliches Band, von a bis F reichend, worauf ein Minimum erkennbar ist, an das sich das schwächere Bromsilbermaximum anschliesst. Das analoge Verhalten zeigt das Tetraäthyldiamidooxytriphenylcarbinol, während bei Verwendung von Dimethylmonamidodioxytriphenylcarbinol zwar auch zwei Maxima auftreten, jedoch fast nicht zu bestimmen sind, wenngleich die Wirkung im Orangeroth und Gelb jener im Blaugrün bei Verwendung dieses Farbstoffes fast gleichkommt. Die wirksamste Verdünnung wäre hier 1 : 200 000.[1])

Die Rosanilinfarbstoffe leiten sich theils vom Triphenylmethan, theils vom m-Tolyldiphenylmethan ab. Im ersteren Falle bezeichnet man sie als Paraverbindungen (Pararosanilin), weil aus Anilin und Paratoluidin dargestellt.

Pararosanilin (Triamidotriphenylcarbinol):

$$OH \cdot C \begin{cases} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \end{cases}$$

Rosanilin (Triamidotolyldiphenylcarbinol):

$$OH \cdot C \begin{cases} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \\ C_6H_3CH_3NH_2 \end{cases}$$

Eder[2]) untersuchte Hoffmanns Violett (Triäthylrosanilinsalz) und Methylviolett (methylirtes Rosanilin) Itrystolviolett, Benzylrosanilinviolett, Geniianaviolett, sowie Säureviolett. Alle diese Farbstoffe drücken die Gesammtempfindlichkeit der Platten und ergeben bei längerer Belichtung eine Wirkung, welche stch über C erstreckt und ein Maximum zwischen D und E besitzt. Methylviolett wurde von Eberhard[3]) als guter Sensibilisator für gelb- und orangefarbige Strahlen empfohlen. Er verwendet das als Pyoctanin im Handel erscheinende Präparat und fand dessen Wirkung bei Verwendung eines 1 %igen Ammoniakvorbades aus einer Lösung von 0,5 Farbstoff (1 : 500), 1—2 Ammoniak, 100 Wasser als Bad bei Bromsilbergelatinetrockenplatten sehr gut; man erhält ein kräftiges Maximum von C—D, ein zweites bei $\lambda = 580-590\ \mu\mu$ und ein drittes bei E $^1/_3$ D.

Anilinroth sensibilisiert für gelb und grüngelb. Rosanilin (Acetat und salzsaures Salz) ergeben ein Maximum bei E $^2/_3$ D und die Wirkung erstreckt sich nur wenig über D hinaus. Säurefuchsin wirkt ähnlich aber schwächer als Anilinroth.

---

[1]) Pfotogr. Corresp. 1897, S. 185. Siehe auch Atelies des Photographen 1897, S. 91.

[2]) Sitzber. d. Kais. Akad. d. Wiss. XC. II. Abthlg. 1884.

[3]) Photogr. Corresp. 1896, S. 121.

Von grünen Rosanilinfarbstoffen wirkt das Jodgrün (Additionsprodukt von Jodviolett und Jodmethyl) und das Methylgrün als Sensibilisatoren, Eder. Das Jodgrün giebt ein Maximum zwischen D und C im Orangeroth, während Methylgrün (und die übrigen hierhergehörigen grünen Farbstoffe) ein Maximum bei C aufweisen.

Von blauen Rosanilinfarbstoffen wurden u. A. Rosanilinblau, Bleu de Lyon, Sportblau, Anilinblau etc. (wechselnde Gemische von Mono, Di- und Triphenylrosanilin) untersucht. Dieselben geben Bänder bei D und C — D, ohne praktischen Werth zu besitzen. Viktoriablau giebt ein kontinuierliches Spektrum, Nachtblau ein schwaches Band C — C $^1/_2$ D, Alkaliblau ein schwaches Maxim. C — D, Wasserblau, Marineblau etc. zeigen ein schwaches Band zwischen D und E, desgleichen wirkt Methylblau und Seidenblau nur sehr wenig (Eberhard a. a. O.).

Die Rosanilinfarbstoffe finden auch zur Herstellung von Druckfarben (siehe S. 366 u. f.), ferner zum Färben von Albuminpapier, sowie zum Färben der Schichten des Barytpapieres für Emulsionskopierpapiere Verwendung. Zu letzteren Zwecken sollten jedoch nur lichtechte Farbstoffe verwendet werden, und es sind daher die meisten Rosanilinfarbstoffe, vor allem aber Anilinroth und Violett, welches häufig benutzt wird, hierzu ungeeignet, weil so gefärbte Papiere rasch ausbleichen. Wohl aber eignen sich andere Theerfarbstoffe wie z. B. Capriblau, Cressylechtviolett, Echtroth, Azoroth u. A. zu diesem Zwecke.

Auringruppe.

Durch Ersetzen der Amidogruppen im Pararosanilin und im Rosanilin durch OH-Gruppen, indem man die Diazoverbindungen mit Wasser erhitzt, gelangt man zum Aurin und zur Rosolsäure.

Aurin oder Corallin $C \begin{cases} C_6H_4 \cdot OH \\ C_6H_4 \cdot OH \\ C_6H_4 \cdot O \end{cases}$ (C und O verbunden), MG. = 290, wird durch Erhitzen von Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure dargestellt und bildet im reinen Zustande rothe, lebhaft glänzende Krystalle mit blauem Oberflächenreflex. Es ist leicht in Essigsäure und Alkohol, schwer in Wasser löslich. Diese Lösungen sind gelbroth, die Lösung in Alkalien ist violettroth gefärbt.

Das durch Einwirkung von Ammoniak auf Aurin entstehende Produkt wird „Rothes Corallin" (Päonin) genannt. Es ergiebt nach Eder[1]) bei Bromsilbergelatineplatten eine Steigerung der Empfindlichkeit im Gelb bei D, welche Wirkung durch Säuren vermindert wird. Bromsilberkollodionplatten werden von Aurin gleichmässig im Indigoblau und im Gelb sensibilisiert.

Aurin wird zum Färben von Lacken und Kollodion für die Zwecke der Herstellung von Lichtfiltern, und zur Hinterkleidung von photographischen Platten (gegen Lichthofbildung) (Stolze) verwendet.

Aurin ist auch als Zusatz zur Emulsion orthochromatischer Platten (Eosinsilberplatten) verwendet worden, um die Gelbscheibe entbehren zu können.

---

[1]) Sitzber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien, Bd. XC. II. 1884.

Rosolsäure, $C_{20}H_{16}O_3$, bildet ebenfalls metallisch glänzende Krystalle, welche sich in Alkalien mit violettrother Farbe lösen. Rosolsäure wurde als Zusatz zu Entwicklern empfohlen, um „bei Tageslicht" entwickeln zu können, indem deren Lösung in genügender Konzentration die aktinisch wirkenden Lichtstrahlen nicht durchlässt (Geheimmittel „Noxinol").

Triphenylmethancarbonsäuregruppe (Eosingruppe).

Durch Einwirkung von Phenolen auf Phtalsäureanhydrid wird eine Reihe von Farbstoffen dargestellt, von denen einige photographisch als optische Sensibilisatoren sehr wichtig geworden sind. Das gewöhnliche Phenol C_6H_5OH liefert mit Phtalsäureanhydrid erhitzt Phenolphtaleïn:

$$\begin{matrix} C_6H_5OH \\ C_6H_5OH \end{matrix} + C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!\!>O \text{ giebt } C_6H_4 \begin{matrix} C \begin{matrix} C_6H_4OH \\ C_6H_4OH \\ O \end{matrix} \\ CO \end{matrix} + H_2O$$

Es wird in der analytischen Chemie als Indikator angewendet, indem seine Lösung bei Gegenwart von Alkalien sofort roth gefärbt wird. Diese Eigenschaft benutzt man auch zur Herstellung von sogenanntem „Polpapier", welches zur Bestimmung der Pole bei elektrischen Leitungen dient. Es ist dies Filtrierpapier, welches mit einer Lösung von Salpeter und Phenolphtaleïn getränkt und getrocknet wurde. Es zeigt, befeuchtet dem Strome ausgesetzt, den negativen Pol durch Rothfärbung (Ausscheidung von Alkali) an.

Eosin-Farbstoffe. Diese Farbstoffe, welche zu Zwecken der orthochromatischen Photographie eine grosse Bedeutung erlangt haben, sind Abkömmlinge des

Fluoresceïns, $C_{20}H_{12}O_5$, MG. = 332, welches aus Resorcinphtaleïn durch intermoleculare Wasserabspaltung entsteht:

$$C_6H_4 \begin{matrix} C \begin{matrix} C_6H_3(OH)_2 \\ C_6H_3(OH)_2 \\ O \end{matrix} \\ CO \end{matrix} = C_6H_4 \begin{matrix} C \begin{matrix} C_6H_3 \; OH \\ \quad >O \\ C_6H_3 \; OH \\ O \end{matrix} \\ CO \end{matrix} + H_2O$$

Resorcinphtaleïn — Fluoresceïn

Das Fluoresceïn wird dargestellt durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Resorcin; es ist in Alkohol und Aether löslich, unlöslich in Wasser. Fluoresceïn löst sich in Alkalien mit gelbrother Farbe und prachtvoll grüner Fluorescenz. Das Kali- oder Natronsalz führt den Namen Uranin und wird als gelber Farbstoff für Seide und Wolle verwendet. Das Fluorescin färbt die Halogenverbindungen des Silbers roth und sensibilisiert sie für grüne Strahlen (Maximum nächst der Fraunhofer'schen Linie E). Besonders günstig wirkt Fluoresceïnsilber, sei es in Form einer Lösung oder in Form eines Zusatzes von Fluoresceïn zur Kollodionemulsion und nachheriges Baden der Platten in Silbernitratlösung.[1])

[1]) Eders Jahrb. d. Photogr. II. Thl. 1897, S. 463.

Zur Sensibilisierung von Bromsilberkollodionemulsion für die grünen Strahlen eignet sich folgende Fluoresceïnsilberlösung: 1,9 g Fluorescein werden in 500 ccm Alkohol gelöst, die Lösung wird filtriert. Ferner löst man 0,8 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser, setzt Ammoniak bis zur Wiederauflösung des entstandenen Niederschlages zu und verdünnt mit 400 ccm Alkohol. Man mischt nun beide Flüssigkeiten und setzt zu 4 ccm dieser Fluoresceïn-Silberlösung 12 ccm Alkohol und 2 ccm Glycerin; auf je 100 ccm Bromsilberkollodionemulsion werden 20 ccm dieser Flüssigkeit gegeben.

Das Fluoresceïn nimmt leicht Halogene auf. Man erhält durch Bromieren des Fluoresceïns verschiedene Bromfluoresceïne, unter denen das Tetrabromfluoresceïn:

```
                          OH
                         /
                    C6 H Br2
                   /      >O
                 C —C6 H Br2
   C6 H4 <      \>O    \
          \CO/          OH
```

resp. dessen Kali- oder Natronsalz unter dem Namen „Eosin“ in den Handel gelangt.[1])

Das Eosin bildet rothe Krystalle resp. ein rothes Pulver, welches in Wasser löslich ist und eine rothe, gelbfluorescierende Lösung giebt. Eosin ist ein guter Sensibilisator für Bromsilbergelatine im Gelbgrün und Gelb (Maximum zwischen *E* und *D*). Die Wirkung wird durch Zusatz von Ammoniak im Gelbgrün gesteigert.

Es genügen sehr kleine Mengen ($^1/_{1000}$ %) als Zusatz zur Emulsion, um die Empfindlichkeit der Platten im Gelbgrün wesentlich zu steigern.

Zur Sensibilisierung von Bromsilbergelatinetrockenplatten löst man einen Theil Farbstoff in 3000—5000 Thln. Wasser, badet die Platten während 2—3 Minuten in dieser Lösung und trocknet (natürlich bei Ausschluss jeden Lichtes) oder man setzt der Emulsion auf je 100 ccm 2 ccm der wässerigen Farbstofflösung 1:500 zu.

Methyleosin, durch Einwirkung von methylschwefelsaurem Kalium auf Eosin erhalten, wird von V. Schumann an Stelle des Eosins empfohlen (10 Tropfen der Lösung 1:100 auf 10 ccm Emulsion).

Versetzt man eine Auflösung von Eosin mit einer Silbernitratlösung so entsteht ein rother Niederschlag von Eosinsilber. Die Farbe desselben ist bläulicher, als jene des Eosins, es wird von Ammoniak unter Bildung von Silberoxydammoniak und Eosin gelöst; beim Verdunsten dieser Lösung bleibt wieder Eosinsilber zurück.

Das Eosinsilber ist für sich allein lichtempfindlich (R. Amory). Nach H. W. Vogel[2]) erhöht Eosinsilber in Gelatineemulsionen die Gelbempfindlichkeit 10 mal so stark als Eosin; auch wird das Maximum weiter gegen das rothe Ende des Spektrums verschoben. Es wird häufig zur

---

[1]) Ueber Absorption und Sensibilisierungsvermögen der Eosinfarbstoffe siehe H. W. Vogel, Hand. d. Photogr., E. Vogel. Inauguraldissertation 1891, Erlangen. Eder, Berichte der kais. Akad. d. Wissensch. und Handb. d. Photogr., III. Thl. 1890, S. 161.

[2]) Photogr. Mitthlg. Bd. 23, S. 74.

Herstellung von gelbempfindlichen Bromsilbergelatinetrockenplatten verwendet (Eosinsilberplatten).

Auf eine Bromsilberkollodionemulsion wirkt Eosin wenig oder nicht sensibilisierend ein, während Eosinsilber resp. die Gegenwart geringer Mengen von Silbernitrat in der eosinhaltigen Emulsion sofort eine enorme Steigerung der Empfindlichkeit der betreffenden Bromsilberkollodionemulsion zur Folge hat.

Eosinsilber wird deshalb im Kollodionemulsionsprozesse verwendet. Dr. E. Albert, v. Hübl[1]) u. A. empfehlen Eosinsilber, welches aus gelbstichigem Eosin hergestellt wurde, zu diesem Zwecke.

Auch die Salze des Dibromdinitrofluoresceïns (Eosin BN, Safrosin, Eosinscharlach), sowie das Kalisalz des Tetrabromfluoresceïnäthylesters (Spriteosin, Eosin S., Primerose) sind brauchbare optische Sensibilisatoren für Bromsilberkollodion.

Dichloreosin und Tetrachloreosin resp. deren Natron- oder Kalisalze kommen im Handel unter dem Namen Phloxin vor. Das Phloxin ist ebenso wie dessen Methyläther, das Cyanosin, ein guter optischer Sensibilisator für Bromsilber.

Tetrajodfluoresceïn (Erythrosin, Primerose soluble) ist ein sehr guter Sensibilisator für Gelbgrün und Grün. Es wurde von Eder (1884) zuerst zum Zwecke der Sensibilisierung von Bromsilbergelatinetrockenplatten empfohlen. Es ist ein rothes Pulver, welches in Wasser leichter, in Alkohol schwer löslich ist. Die wässerige Lösung fluoresziert nicht. Erythrosinbadeplatten, durch Baden von Bromsilberplatten in einer ammoniakhaltigen Erythrosinlösung (100 H_2O, 120 Erythrosinlösung 1:400 0,50 Ammoniak) hergestellt und getrocknet, zeigen ein Maximum der Sensibilisierung zwischen E bis D. Eder[2]).

Erythrosinsilber, welches durch Versetzen einer Erythrosinlösung mit Silbernitrat erhalten wird, wirkt sehr kräftig sensibilisierend und wird häufig an Stelle des Eosinsilbers zur Herstellung von orthochromatischen Trockenplatten verwendet.

Zur Herstellung eines Erythrosinsilberbades für Bromsilbertrockenplatten mischt man:

25 ccm Erythrosin (1:1000).
1 „ Silbernitrat-Lösung (1:80),
1/2 „ (= 8 Tropfen) Ammoniak,
75 „ Wasser.

Nach Gaedicke[3]) ist es bei der Herstellung von Erythrosinsilber nicht gleichgültig, ob man die Silberlösung in die Erythrosinlösung giesst oder umgekehrt — in einem Falle erhält man ein silberreicheres Produkt als im anderen. Er empfiehlt zur Darstellung von Erythrosinsilber für Emulsionszwecke 17 Thle. Silbernitrat in Wasser zu lösen, diese Lösung in eine solche von 20 Thln. Erythrosin zu giessen, dann abermals 17 Thle. Silbernitrat in Wasser gelöst zuzufügen und schliesslich mit einigen Tropfen Erythrosinlösung zu versetzen.

Das dem Phloxin analoge Derivat des Erythrosins, das Dichlorerythrosin, führt im Handel, ebenso wie das Tetrachlorerythrosin, den Namen Rose bengale. Dasselbe ist ein prachtvoll blaurother Farbstoff

[1]) Die Kollodionemulsion, 1894.
[2]) Sitzbericht der kais. Akad. d. Wissenschaften XCIV. 1886.
[3]) Photogr. Wochenbl. 1890, S. 301.

und giebt als Sensibilisator für Bromsilberkollodionemulsionen eine grössere Gelbempfindlichkeit als Eosin, drückt jedoch die Gesammtempfindlichkeit. Am besten geeignet ist das Natriumsalz, welches als Sensibilisator im Orangegelb (über D hinausreichend) wirkt und das Gelb am hellsten wiedergiebt, während Grün mehr zurücktritt (Hübl)[1].

Das Tetrachlorerythrosin wurde von Eder und Valenta auf seine Wirkung als Sensibilisator für Bromsilbergelatinetrockenplatten untersucht und erwies sich als das am günstigsten wirkende Präparat unter den im Handel erhältlichen Rose bengale-Sorten. Die sensibilisierende Wirkung dieses Körpers erhebt sich zu einem Maximum im Grüngelb vor der Fraunhofer'schen Linie D und lässt eine deutliche Wirkung bis D $^1/_4$ C erkennen.

Rose bengale eignet sich auch sehr gut als Sensibilisator für Bromsilberkollodion. Dr. E. Albert verwendet zu diesem Zwecke die Silberverbindung und bringt deren Lösung als „Rothsensibilisator" für seine Bromsilberkollodionemulsion in den Handel[2].

Das dem Dichlortetrajodfluorescein (Rose bengale N)) entsprechende Thiodichlortetrajodfluorescein wird unter dem Namen „Rose des alpes" als rother Farbstoff in den Handel gebracht. Es wirkt ebenso wie das Cyclamin (Thiodichlortetrabromfluoresceïn) als Sensibilisator sehr kräftig. Die sensibilisierende Wirkung ist bei Bromsilbergelatinetrockenplatten ähnlich jener von Rose bengale, und das Sensibilisierungsband, welches sich von C $^2/_3$ D bis über D $^4/_5$ E erstreckt, sehr kräftig.

Das Saccharoeosin (siehe Sacchareine S. 346) unterscheidet sich vom Eosin (siehe die Formel S. 360) durch die an Stelle von CO eingetretene SO_2 und eine an Stelle von O eingetretene NH-Gruppe. Die sensibilisierende Wirkung dieses Farbstoffes ist fast dieselbe wie jene des Eosins. Valenta.[3]

Rhodamine und Pyronine. Diese Farbstoffe sind lichtechter als die Eosinfarbstoffe und zeigen ebenfalls sensibilisierende Eigenschaften. Sie schliessen sich insofern an die Eosine an, als dieselben gleichfalls Kondensationsprodukte der Phtalsäure, jedoch mit dialkylierten m-Amidophenolen darstellen.

Eder und Valenta[4] untersuchten eine Anzahl von Rhodaminfarbstoffen bezüglich ihres Sensibilisierungsvermögens für Bromsilbergelatineplatten, unter denen Rhodamin 3 B der Badischen Anilin- und Sodafabriken in Ludwigshafen a. Rh. sich als ein guter Sensibilisator erwies. Der genannte Farbstoff ist Tetraäthylrhodaminäthylester. Das Maximum der Sensibilisierung, welche durch Baden der Bromsilbergelatineplatten in verdünnten Lösungen dieses Körpers erreicht wird, liegt bei E $^3/_4$ D und erstreckt sich die sensibilisierende Wirkung bis D $^1/_2$ C. Noch günstiger gestaltet sich die Wirkung bei Tetrachlortetraäthylrhodamin-Chlorhydrat und beim Tetrachlortetraäthylrhodaminmäthyläther. Die sensibilisierende Wirkung dieser Farbstoffe reicht bis D $^1/_3$ C resp. D $^2/_3$ C. Ferner wurde ein von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen hergestelltes Präparat: Nitrilorhodamin untersucht, dessen sensibilisierende Wirkung bis ins Orangeroth (D $^1/_2$ C) reicht.

Bei diesen Farbstoffen ist die relative Blauempfindlichkeit grösser, als bei Erythrosin oder Rose bengale.

Die Pyronine entstehen durch Kondensation von einbasischen Säuren mit dialkylierten m-Amidophenolen; sie wirken ebenfalls sensibilisierend auf Bromsilber ein.

---

[1] Photogr. Corresp. 1893, S. 216.
[2] Hübl, Kollodionemulsion, 1894, S. 86.
[3] Photogr. Corresp. 1899, I. Heft.
[4] Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1894, S. 593.

Pyronin G. wurde von Weissenberger als Sensibilisator beschrieben. Dasselbe hat ein Maximum bei D $^1/_2$ E, und dürfte, da dieses viel schwächer als das Maximum im Blaugrün ist, für die Praxis ohne Werth sein; dagegen ist, wie Verfasser nachwies, sogenannter Acridinscharlach (Gemisch von Pyronin mit Acridinorange) ein brauchbarer Sensibilisator für Bromsilber, da das Pyronin die sensibilisierende Wirkung des Acridinorange (siehe dieses) ergänzt und letzteres gleichzeitig durch Schirmwirkung der blauen Strahlen hemmt, sodass bei Verwendung dieses Präparates ein breites kräftiges Band von D bis gegen E erhalten wird, welches an Kraft das Bromsilbermaximum etwas übertrifft.

Galleïn und Coeruleïn sind ebenfalls Farbstoffe, welche bezüglich ihrer Darstellung von der Phtalsäure ausgehen.

Das Galleïn wird dargestellt, indem man Phtalsäureanhydrid mit Gallussäure auf 200° C. erhitzt, wobei die Gallussäure in Kohlendioxyd und Pyrogallol zerfällt, welches sich mit dem Phtalsäureanhydrid zu Pyrogallolphtaleïn vereinigt. Dieser Körper bildet sogleich ein Anhydrid, welches sich unter Wasserstoffabspaltung zu Galleïn oxydiert, das mit einem Ueberschusse von konzentrierter Schwefelsäure erhitzt Coeruleïn giebt. Das Coeruleïn ist ein olivegrüner Farbstoff, welcher ein grosses Sensibilisierungsvermögen für Bromsilber im Orangeroth und Roth besitzt, dabei aber die Empfindlichkeit der Platten stark drückt, weshalb dieser Farbstoff bis heute keine praktische Verwendung gefunden hat.

Nach Eder[1]) eignet sich am besten die Bisulfitverbindung, (Coerulein S) unter Verwendung von rothem Glas, wenn es sich um die Aufnahme des rothen Endes des Spektrums von D bis über A handelt. Die Konzentration des Bades ist 100 Thle. Wasser, 1 — 1$^1/_2$ Thle. Coeruleinlösung (1 %ig), und $^1/_2$ — 1 Thl. Ammoniak. Die Platten halten nur kurze Zeit. Sie müssen rasch trocknen.

Im Anschlusse an die Eosingruppe sollen hier zwei Pflanzenfarbstoffe erwähnt werden, deren Konstitution bis heute nicht genau erforscht ist, aber wahrscheinlich eine den Phtaleïnen ähnliche sein dürfte, das Brasilin und das Hämatoxylin.

Das erstere, dem die Formel $C_{16}H_{14}O_5$ zukommt, ist ein farbloser, schön krystallisierender Körper, welcher sich im Rothholze vorfindet und leicht in Brasileïn übergeht, dessen alkalische Lösung roth gefärbt ist. Diese Lösung wirkt sensibilisirend auf Bromsilber. Die Wirkung ist nach Eder eine schwache und erstreckt sich von E bis D$^1/_2$ C ziemlich gleichmässig mit einem schwachen Maximum bei D.

Hämatoxylin $C_{16}H_{14}O_6 + 3H_2O$, findet sich im Blauholze und ist dem Brasilin sehr ähnlich. Es geht durch Oxydation sehr leicht in Hämateïn, $C_{16}H_{12}O_6$, über, welches in Alkalien mit blauvioletter Farbe löslich ist. Beim Schmelzen mit Aetzkali entsteht Pyrogallol.

Das Hämatoxylin wirkt in alkalischer Lösung kräftig reduzierend; es entwickelt das latente Bild rasch, ist jedoch als Entwickler für die Praxis ohne Bedeutung. (Elsden, E. Liesegang.[2])

Das Bild, welches man auf mit Kobaltoxalatlösung präpariertem Papier beim Kopieren erhält (siehe S. 142), kann mittels Hämatoxylin

---

[1]) Ueber einige praktische Methoden zur Photographie des Spektrums . . . . , Ber. d. kais. Akad. d. Wissensch. Bd. 94, II. Abthl. 1886.

[2]) Photogr. Arch. 1895, S. 282.

entwickelt werden, wobei es veilchenblau wird. Diese Färbung geht mit Salzsäure in Violett über. (Lumière.)

Sowohl die Farbstoffe des Blauholzes als auch jene des Rothholzes und anderer Farbhölzer (Gelbholz) dienen zur Herstellung von Lackfarben, welche zu Zwecken des Farbendruckes angewendet werden.

Indigogruppe.

Interessant, sowohl vom Standpunkte des Chemikers, als auch des Technologen, ist die Indigogruppe. Diese Gruppe enthält Farbstoffe, welche für die Färberei von grösstem Werthe sind, und auch als Druckfarben Verwendung finden.

Der Indigo des Handels ist eine blauer Farbstoff, welcher aus einigen in Ostindien heimischen Pflanzen (Indigoferaarten) gewonnen wird, indem man dieselben mit Wasser übergiesst, der Gährung überlässt und die erhaltene gelbe Lösung mit möglichst viel Luft in Berührung bringt, wobei das in derselben enthaltene Indigweiss in unlösliches Indigblau (Indigo) übergeht, welches sich am Boden der Behälter ansammelt. Der getrocknete Farbstoff kommt in dunkelblauen Stücken in den Handel, welche beim Reiben mit dem Fingernagel Kupferglanz annehmen. Der Indigo löst sich weder im Wasser, noch in Alkohol, Aether oder einem der gewöhnlichen Lösungsmittel, wohl aber in konzentrierter Schwefelsäure, und diese Lösung giebt beim Neutralisieren mit Kaliumcarbonat oder Alkali den in Wasser lösliehen Indigocarmin.

Der Indigo enthält ausser Indigoblau, Indigobraun, Indigoroth stickstoffhaltige Substanzen und anorganische Verunreinigungen. Er ist der echteste blaue Farbstoff und deshalb in der Färberei sehr geschätzt.

Der wichtigste Indigofarbstoff ist das Indigblau (Indigotin). Baeyer und Drewsen stellten dasselbe synthetisch aus o-Nitrobenzaldehyd dar. Diese Verbindung giebt mit Aceton zunächst o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon:

$$C_6H_4<\begin{matrix} COH(1) \\ NO_2\ (2) \end{matrix} + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 \text{ giebt: } C_6H_4<\begin{matrix} CH\,(OH)\,CH_2 \cdot CO\,CH_3 \\ NO_2 \end{matrix}$$

o-Nitrobenzaldehyd — Aceton — o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon

Dieses Keton giebt mit Aetzalkalien Indigotin und Essigsäure.

Die Bisulfitverbindung des o-Nitrophenylmilchsäuremethylketons wird von Kalle in Bieberich a. Rh. unter dem Namen „Indigosalz" in den Handel gebracht. Das „Indigosalz" ist lichtempfindlich. Die mit der Lösung desselben getränkten Stoffe geben, wenn vorher keine Belichtung stattgefunden hat, mit Natronlauge Indigo. Eine halbstündige Belichtung im Sonnenlichte verhindert die Bildung vollkommen, weshalb das Färben mit dem Salze im schwach erhellten Raum vorgenommen werden soll.[1])

[1]) Photogr. Arch. 1897.

Das Indigotin hat die Formel: $C_{16} H_{10} N_2 O_2$ oder:

$$C_6 H_4 <{NH \atop CO}> C = C <{NH \atop CO}> C_6 H_4.$$

Es verflüchtigt sich beim Erhitzen und bildet violette eigenthümlich scharf riechende Dämpfe, aus welchen sich beim Abkühlen Indigotin in purpurfarbigen Krystallen an den kalten Glaswänden absetzt. In Schwefelsäure gelöst und mit Wasser verdünnt fällt aus dieser Flüssigkeit Indigotinmonosulfosäure: $C_{16} H_9 N_2 O_2 H SO_3$, deren Salze purpurroth gefärbt sind. Die filtrierte Lösung enthält die Disulfosäure $C_{16} H_8 N_2 O_2 (H SO_3)_2$, welche blaue Salze bildet (Indigocarmin). Durch Reduktion geht das Indigotin in Hydroindigotin (Indigoweiss) $C_{16} H_{12} N_2 O_2$ über, welches in Wasser löslich ist und unter dem Einflusse der Luft wieder oxydiert wird (Indigodarstellung — Indigoküpe in der Färberei). Indigoweiss wirkt nach E. Liesegang[1]) als kräftiger Entwickler.

Der Indigo wird, obwohl er ein sehr theurer Farbstoff ist, dennoch unter Umständen zur Bereitung von Druckfarben für Farbendruck verwendet und lässt sich ein zu diesen Zwecken brauchbarer Lack herstellen, wenn man guten Indigo (66 Thle.) in Vitriolöl (108 Thle.) löst, Alaun (200 Thle.) in wenig Wasser gelöst zusetzt und mit Pottaschelösung (6 Thle.) versetzt. Der Niederschlag wird gewaschen und getrocknet.[2])

Erhitzt man Indigo mit Salpetersäure, so erhält man glänzende gelbrothe Prismen von Isatin $C_8 H_5 NO_2$, welches durch salpetrige Säure in Nitrosalicylsäure umgewandelt wird.

Aus Isatin entsteht beim Erhitzen Oxindol $C_8 H_7 NO$, welches mit Zinkstaub erhitzt Indol $C_8 H_7 N$ liefert (Baeyer). Das Indol kann auch aus Nitrozimmtsäure durch Erhitzen derselben mit Kalihydrat und Eisenfeile erhalten werden.

Farblacke, deren Herstellung und Verwendung zu Zwecken des Chromodruckes.

Da zu Druckzwecken gewöhnlich nur unlösliche Farbstoffe, sogenannte „Pigmentfarben", Anwendung finden, müssen die verschiedenen in Wasser oder Alkohol löslichen Farbstoffe zum Zwecke der Herstellung von Druckfarben in unlösliche gefärbte Verbindungen übergeführt werden, welche geeignet erscheinen, mit einem Verdickungsmittel (Firniss) zu einer Farbe verrieben zu werden.

Um den löslichen Farbstoff in eine unlösliche Form überzuführen, welche zum genannten Zwecke tauglich ist, kann man verschiedene Wege einschlagen (siehe unten). Bei Pflanzenfarbstoffen wendet man zur Erzeugung einer solchen Pigmentfarbe gewöhnlich die Fällungsmethode an; man fällt die betreffende Farbstofflösung mit Hülfe von gewissen Salzen oder Metallhydroxyden in Form eines intensivgefärbten Pulvers (Farb-

[1]) Photogr. Arch. 1895, S. 282.

[2]) Dr. St. Mierzinsky, Die Erd-, Mineral- und Lackfarben, Weimar 1881.

lackes). Als Farbträger dient bei Thier- und Pflanzenstoffen zumeist Thonerdehydrat, ferner Zinnverbindungen, Bleisalze u. A.

Man erhält auf diese Art aus den verschiedensten Pflanzen- und thierischen Farbstoffen Lackfarben, welche vielfach zur Herstellung von Druckfarben neben den zum genannten Zwecke verwendeten Mineralfarben und Eisencyanfarben benutzt werden. Hierher gehören die verschiedenen Sorten von Schüttgelb Stil de grain (Thonerdelacke von Kreutzbeeren-, Gelbholz- u. a. gelben Farbstoffen). Flavin (Quercitron-Thonerdelack), Carmin, Münchener Lack, (Thonerdelack der in der Cochenille vorfindlichen Carminsäure), Krapplacke (siehe unten), Venetianer Lack, Kugellack, Florentiner Lack, Berliner Lack, (Thonerde resp, Zinnsalzlacke des Rothholzfarbstoffes), Violettlack (Blauholz-Thonerdelack).

Als die prachtvoll gefärbten Anilinfarben auftauchten, machte man Versuche, dieselben auch in den Drucktechniken zu verwerthen. Man benutzte sie sowohl direkt als auch in Form von einer Art Farblack zum „Schönen" von verschiedenen Druckfarben.

Da aber gerade diese Farbstoffe zumeist wenig echt waren und am Lichte mehr oder weniger rasch verblassten, ist es wohl erklärlich, dass gegen die Verwendung solcher Farben bald eine Abneigung herrschte. Die Theerfarbenindustrie hat aber seit dieser Zeit Riesenfortschritte zu verzeichnen gehabt und man kennt heute eine Anzahl Farbstoffe, welche den als gute Druckfarben verwendeten Pflanzenfarben gewiss nicht nachstehen. Da zu erwarten ist, dass deren Verwendung zur Herstellung von Druckfarben immer mehr um sich greifen wird, will ich in Kürze im Folgenden einen Ueberblick über die Herstellung solcher Farben geben:[1])

Nach ihren hervorragendsten Eigenschaften, Reaktionen und Fixierungsmethoden theilen die Praktiker die Theerfarbstoffe in folgende Gruppen:

1. Basische Farbstoffe (Salze von Farbstoftbasen mit verschiedenen Säuren).

2. Resorcinfarbstoffe (Kali- oder Natronsalze verschiedener halogenisierter Fluoresceïne).

3. Säurefarbstoffe (meist Natron- oder Kalksalze der Sulfosäuren von Farbstoffen basischer Natur).

4. Nitro- und Azofarbstoffe.

5. Beizenfarbstoffe (Farbstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass ihre Färbungen nur durch Zusammenwirken von Farbstoff und Metallbeizen zu Stande kommen.

Die Herstellung von Pigmentfarben mit Hülfe von Theerfarbstoffen kann auf zweierlei Arten vorgenommen werden: 1. Durch Anfärben eines natürlichen Substrates, welches die Fähigkeit besitzt die betreffenden Farbstoffe zu fixieren und 2. durch Ausfällen, wobei durch Zusatz eines oder mehrerer der gelösten Fällungsmittel im Wege der doppelten Umsetzung die Farbstoffe aus ihren Lösungen als unlösliche Niederschläge ausgeschieden werden.

---

[1]) Näheres siehe: Die Theerfarbstoffe der Farbwerke Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Allgem. Theil 1896. — Herstellung von Lacken (Pigmenten) Farbwerke Mühlheim. — Verhandl. d. III. internationalen Congresses f. angew. Chemie. Photogr. Corresp. 1898. — Halphen Couleurs et vernis Paris 1895.

I. Herstellung von Pigmentfarben durch Anfärben.

Von denjenigen natürlichen Materialien, welche zum genannten Zwecke Verwendung finden können, sind in erster Linie die Grünerden, ferner Bolus, Ocker, Thonerde (Kaolin, Chinaclay) Kieselguhr, Leichtspath (Kalkspath) und Kreide zu erwähnen. Von diesen Stoffen eignen sich die Grünerden, Ocker, Bolus, Thonerde, Kaolin und Chinaclay zur Fixierung basischer Farbstoffe. Bringt man zu diesem Zwecke die wässerigen Lösungen solcher Farbstoffe mit diesen Materialien zusammen, so wird der Farbstoff von denselben aufgenommen und zuweilen so energisch festgehalten, dass er sich selbst durch Auskochen mit Wasser nicht entfernen lässt. Es scheint, dass bei dieser Fixierung der Farbstoffe der Kieselsäuregehalt des Substrates eine bedeutende Rolle spielt. Farbstoffe, welche sich derartig fixieren lassen, sind u. A.: Brillant- und Malachit-Grün, Fuchsin, Neufuchsin, Methylviolett, Auramin, Methylenblau, Methylengrün, Vesuvin, Safranin und Chrysoidin.

Die Fixierung geschieht einfach in der Weise, dass man das zu färbende Material in Wasser aufschlemmt, dann die Lösung des betreffenden Farbstoffes unter Rühren zufügt und zwar so lange und so viel, bis die gewünschte Nüance erreicht ist, worauf man nach dem Absetzen des gefärbten Pulvers dieses wiederholt mit Wasser auswäscht (durch Dekantieren), dann abpresst und trocknet.

In den meisten Fällen erzielt man bei dieser Behandlung eine vollständige Fixierung. Unter Umständen ist es besser heisse Farbstofflösungen zu verwenden, da damit lebhattere Farben erzielt werden. Bei Gegenwart von Calciumcarbonat oder Magnesia in dem zu färbenden Substrate darf jedoch nicht zu stark erhitzt werden, da sonst die Farbbasen, welche ungefärbt sind, theilweise ausgeschieden werden und ein Verlust an Farbstoff resultieren würde. In solchen Fällen ist ein entsprechender Zusatz von Säuren (z. B. Essigsäure) angezeigt.

Wenn die fixierende Kraft der Substrate nicht völlig ausreichend sein sollte, kann man durch Zusatz von Tannin, Seife, Harzseife oder Kaliumdichromat die Fällung vollständig machen. Zum Lösen der basischen Farbstoffe verwendet man am besten kalkfreies Wasser (destilliertes, resp. Kondensationswasser). Im allgemeinen ist eine 250fache Wassermenge zur Lösung erforderlich. Ist man gezwungen gewöhnliches Brunnenwasser zu benutzen, so empfiehlt es sich, die Farbstoffe vor dem Lösen mit der circa 5fachen Menge Essigsäure von 5° Bé. zu übergiessen und dann erst das auf 70—80° C. angewärmte Wasser hinzuzufügen. Empfehlenswert ist es ferner, die betreffenden Farbstoffe vor dem Auflösen mit wasserfreiem Glycerin (2fache Menge) und Alkohol (4fache Menge) im Wasserbade anzurühren und selbe dann erst in heissem Kondensationswasser zu lösen.

Einige Säurefarbestoffe und Azofarbestoffe werden von Calciumcarbonat, resp. von den dieses enthaltenden oben angeführten Materialien fixiert. Besonders hierzu geeignet erscheinen Säureviolett (N, 5 B, T) Patentblau, Bordeaux, Azogelb, Echtroth O[1]) jedoch werden zumeist nur hellere Färbungen erzielt; um volle Töne zu erzielen, wird häufig die Zugabe von Fällungsmitteln nothwendig.

Gewisse künstlich dargestellte Substrate können zur Fixierung von Beizenfarbstoffen verwendet werden. Hierzu dient zumeist Thonerdehydrat mit wechselnden Mengen von Thonerdephosphat, Kalkverbindungen, Zinnoxydul-, Zinnoxyd- und Eisenverbindungen. Wenn diese unlöslichen Substanzen in Wasser aufgeschlemmt mit den Beizenfarbstoffen zusammengebracht werden, findet eine Verbindung der Farbsäure mit den Metallhydroxyden statt, von denen hauptsächlich das Thonerdehydrat zur Wirkung gelangt. Zumeist erfolgt die Lackbildung erst bei Kochhitze und auch dann nur allmählich.

Man schlemmt zur Fixierung erst dies Substrat in kaltem Wasser auf, setzt dann den Farbstoff in feinster Vertheilung als dünnen Teig zu (häufig unter gleichzeitigem Hinzufügen von Nüancier- und Belebungsmitteln, wie Türkischrothöl, Calciumacetat u. A.) und erhitzt langsam zum Kochen, welches so lange unterhalten wird, bis die Lackbildung erfolgt ist. Nach dieser Methode lassen sich viele natürliche Farbstoffe, ferner Alizarinroth, Alizarinorange (G u. N Teig), Alizarin S, Gallein (Teig), Coerulein (Teig), Azarin S, ferner auch Alizaringranat R, Alizarinbraun (Teig), Alizaringelb GG, R und Alizarinblau verarbeiten.

---

[1]) Farbstoffe der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M.

Besonders wichtig für die Zwecke des Chromodruckes (Lithographie, Lichtdruck, Autotypie u. A.) sind die aus Alizarinroth hergestellten Krapplacke, welche in allen Nüancen zwischen roth und blassrosa in den Handel gelangen und sich durch Lichtechtheit auszeichnen.

Bei Krapplacken besteht das Substrat zumeist aus Thonerdehydrat (mit geringem Schwefelsäuregehalt) und Thonerdephosphat. Das Farbbad wird mit Alizarin (1 B seu für blaue, R für gelbrothe Töne), Türkischrothöl[1]) und Calciumacetat hergestellt.

Die Alizarinlacke (roth bis rosa) werden auf Thonerde und zinnhaltigem Substrat mit Alizarin S und Türkischrothöl ausgefärbt. Die Materialien, welche hierzu dienen, müssen absolut eisenfrei sein, da sonst die Reinheit der Farbe leidet.

II. Erzeugung von Pigmentfarben durch Fällung.

Diese Methode wird sehr häufig, zumeist aber unter Zuhilfenahme eines Substrates, zur Herstellung von Pigmentfarben benutzt.

Wenn wir die Eingangs erwähnte Eintheilung der Farbstoffe im Auge behalten, so lassen sich die Fällungsmethoden je nach der Art des zu fällenden Farbstoffes in mehrere Gruppen bringen.

I. Die basischen Farbstoffe, zu denen die verschiedenen Fuchsinesorten und die hierher gehörigen Abfallprodukte von der Fabrikation derselben (Cerise, Marron etc.), ferner Methylviolett, Brillantgrün, Malachitgrün, Auramin, Methylenblau, und -grün, Safranin, Vesuvin, Rosolan gehören, lassen sich zu Pigmentfarben durch Füllung mit folgenden Substanzen verarbeiten:

1. Tannin auf den verschiedensten Substraten. Das betreffende Substrat wird mit Wasser aufgeschlemmt, dann die Farbstofflösung zugesetzt, endlich die Tanninlösung zugefügt.

Bildet Schwerspath oder Blanc fixe das Substrat, so empfiehlt es sich, einen Zusatz von Natriumacetat anzuwenden. Wenn es sich um die Erzeugung von lackierfähigen Pigmentfarben für lithographische Druckzwecke handelt, fällt man mit Tannin- und Brechweinsteinlösung.

Hazura[2]) empfiehlt zur etwa 1 $^0/_0$igen mit Kaolin gemischten Farbstofflösung eine entsprechende Menge Brechweinsteinlösung zuzusetzen und zur erhaltenen Mischung, welche mittels Dampf erhitzt wurde, die Tanninlösung zufliessen zu lassen.

2. Seife auf verschiedenen Substraten; hierbei werden durch Doppelumsetzung die fettsauren Salze der Farbbasen auf dem Substrat niedergeschlagen, es ist ungefähr die gleiche Menge neutraler Seife (Marseiller Seife) und Farbstoff zur Fällung erforderlich. Auch Harzseifen können zur Herstellung von Lacken dienen.

3. Albumin und Casein fällen die basischen Farbstoffe. Es wird zumeist eine ammoniakalische Caseinlösung zur Aufschlemmung der Substrate zu der verdünnten Farbstofflösung gegeben und zum Kochen erhitzt.

4. Brillante violette Lacke erhält man aus Methylviolett durch Fällung mit primärem Natriumphosphat unter Verwendung von Kaolin resp. thonerdehaltigen Substraten. Es bildet sich eine Doppelverbindung von Thonerdephosphat und dem Phosphate der Farbstoffbase, die Fällung erfolgt langsam. Wasserglas und Kaliumchromate wirken ebenfalls als Fällungsmittel.

II. Die Resorcinfarbstoffe, insbesondere die Farbstoffe der Eosingruppe werden fast ausschliesslich mittels Bleinitrat oder Bleiacetat gefällt. Als Substrate dienen Orange-Mennige[3]), Schwerspath, Bleiweiss, Thonerdehydrat, seltener Kaolin.

Die so erzielten Lacke zeichnen sich durch besonders feurigen Glanz aus, sind aber leider wenig lichtecht und können überdies dort, wo „lackierfähige" Farben verlangt werden, wegen ihrer Alkohollöslichkeit nicht verwendet werden.

---

[1]) Unter diesem Namen kommen verschiedene Öle (in erster Linie Ricinusöl, aber auch Olivenöl, Rüböl, Oelsäure, Gemische dieser Öle, welche mit rauchender Schwefelsäure behandelt und dann mit Soda oder Ammoniak neutralisiert werden, also ricinölsulfosaures Natron resp. Ammonium, verschiedene Oxyölsäuren u. s. w. enthalten, in den Handel. Dieselben werden in der Türkischrothfärbei (Krapproth) verwendet.

[2]) Photogr. Corresp. 1898, S. 495.

[3]) Für Zinoberersatz.

Die Eosine lassen sich auch mittels basischer Farbstoffe fällen. Die eosinsauren Verbindungen der Farbbasen sind wasserunlöslich und sehr brillant gefärbt. In der Praxis verwendet man Fuchsin und Rhodamin zum Schönen resp. Nuancieren der Eosinlacke und vervollständigt die Fällung durch Zusatz von Bleisalzen.

III. Säurefarbstoffe und Azofarbstoffe werden in geringerer Anzahl zur Herstellung von Pigmentfarben verwendet, weil viele dieser Farbstoffe durch ihre Leichtlöslichkeit, andere dadurch, dass sie matte, stumpfe Pigmentfarben geben, ausgezeichnet sind.

Als Fällungsmittel dienen Kalksalze, Bariumchlorid, Bleinitrat u. A.; für Azofarbstoffe, insbesondere zu den (billigen) Zinoberimitationen aus Ponceaux werden des öfteren Kalksalze (Chlorcalcium, Calciumacetat) und als Substrat Kreide und Gyps verwendet. Für bessere Farben dient fast ausschliesslich Chlorbarium als Fällungsmittel.

Chlorbarium liefert mit den meisten in der Farblackfabrikation verwendeten Säure- oder Azofarbstoffen unlösliche Niederschläge oder schwerlösliche Verbindungen, welche unter gleichzeitiger Mitwirkung des Substrates, zuweilen unter Bildung von Doppelverbindungen unlöslich abgeschieden werden. Wesentlich hierbei ist die Bildung der schön gefärbten Barytsalze der Farbstoffsäuren einerseits und zwar von Chlornatrium (resp. -Ammonium oder -Calcium) andererseits. Orange II, Brillantorange B., Patentponceau, Echtroth O (M. L. u. Br.) u A. liefern bei gewöhnlicher Temperatur leicht matte Farblacke, während bei höherer Temperatur schöne tiefgefärbte Farblacke erzielt werden.

Mit Chlorbarium unter Zusatz von etwas Alaun werden gefällt: Wasserblau 4 B, R, 3 R, Reinblau 7, O, Alkaliblau, Blau R B und Hessischblau (Farbwerk Mühlheim) z. B. 100—200 g Wasserblau oder Alkaliblau werden in 3—5 l kochendem Wasser gelöst und mit 1000 g Kaolin oder Blanc fixe oder einer entsprechenden Menge teigförmigem Thonerdehydrat zu einem Brei angerührt und durch Einrühren von $^1/_2$ l Chlorbariumlösung (20 : 100) und nachfolgend 200 ccm Alaunlösung (5 : 100) ausgefällt.

Hauptsächlich nach der Chlorbariummethode werden ferner gefällt: Naphtolgelb S, Azogelb O, Orange IV, L. u. L L, Viktoriagelb, Echtbraun, Orange I, Brillantorange O, G, die Bordeaux, Orange G, Echtroth S, Ponscau 5 R u. 6 R, Azoschwarz O, Naphtolschwarz D, Bleu de Lion, Baumwollenblau, Reinblau, Echtblau, Säureblau, Patentblau V. L., Ketonblau, Säureviolett, Säurefuchsin und Echtsäureviolett (M. L. u. Br.). Patentblau, Säureviolett und die Säurefuchsine werden stets auf thonerdehaltigen Substraten gefällt, bei den übrigen sind verschiedene Substrate anwendbar (M. L. u. Br.).

IV. Die Beizenfarbstoffe lassen sich ebenfalls durch Fällung zu Pigmentfarben verarbeiten. Sie werden zu diesem Zwecke in Form ihrer Alkalisalze in Lösung gebracht und dann erst in die Form eines unlöslichen Metallsalzes, bestehend aus dem farbsaurem Salze des angewendeten Metallsalzes durch Zufügen der Lösung des letzteren gebracht. Als Metallsalz wird ausschliesslich Alaun benutzt, in den meisten Fällen werden Türkischrothöl und Kalksalze mit verwendet (Hebung der Brillanz des Lackes). Die Fällung wird kalt vorgenommen und dann erst zum Kochen erhitzt.[1]) Als allgemeine Vorschrift kann folgende gelten:

Farbstoff	(1:10)	. 70 cm	werden zusammen gelöst, dann unter Rühren langsam zulaufen gelassen,
Natriumphosphat	(1:20)	. 300 „	
Sodalösung	(1:10)	. 40 „	
Türkischrothöl 50 %ig	(1:10)	. 40 „	
Alaunlösung	(1:20)	. 50 „	und schliesslich
Kalkwasser	(1:30)	. 10 „	zugefügt.

Die Mischung wird unter Rühren zum Kochen erhitzt, $1^1/_2$ Stunden gekocht, mit heissem Wasser gewaschen, filtriert abgepresst und getrocknet. Nach dieser Methode werden verarbeitet Alizarinroth, Alizarinorange, Alizarinbraun, Alizaringranat R, Alizaringelb G G u. R, Coerulein, Gallein, Alizarinblau, Säurealizarin B. B., Säurealizaringrün S (M. L. u. Br.).

---

[1]) Die Theerfarbstoffe. Meister Lucius & Brünning, Höchst a. M., I. Thl. 1896, S. 63.

In allen Fällen muss, wenn die Fällungsmethode zur Herstellung von Pigmentfarben verwendet wird, darauf geachtet werden, dass ein ziemlich grosser Ueberfluss des Fällungsmittels zur Anwendung gelangt, da sonst leicht minder lichtechte, bei Säurefarbstoffen überdies unegale Lacke resultieren würden.

Der so erhaltene abgepresste Niederschlag wird bei einer 40 °C nicht übersteigenden Temperatur getrocknet und feinst gepulvert. Hazura (a. a. O.) empfiehlt die nicht getrockneten, aber sehr gut abgepressten Farblacke mit Firniss zu vermischen und so lange die Farbenreibemaschine passieren zu lassen, bis alles Wasser verdunstet ist. Man soll auf diese Art eine Vertheilung erzielen, welche weit feiner ist als jene, die beim Verreiben trockener Lacke erreicht werden kann.

Durch Fällung verschiedener Farbstoffe untereinander ohne Zuhilfenahme eines Füllmittels erhält man Broncebraunlacke, welche einen Metallschimmer zeigen und sehr lichtecht sind, z. B. giebt Blauholzabkochung mit Fuchsin, Safraninen oder Methylviolett prachtvolle Broncebrauntöne wie Hecht nachgewiesen hat, der genannte Autor empfiehlt auch bei Herstellung von Lackfarben in manchen Fällen die Fällung nicht in einem Zuge, sondern partienweise vorzunehmen und bei gewissem Farbstoffen nebst Kaolin, Bariumsulfat zuzusetzen.

Die Farbe des betreffenden Farblackes hängt von der Art des bei der Fällung angewandten Fixiermittels ab, z. B. giebt Pupurin mit Chromoxyd rothbraune, mit Thonerde rothe, mit Zinnoxyd orangerothe Lacke. Der Farbenton wird ferner durch das betreffende Füllmittel wesentlich beeinflusst, z. B. erscheinen Farblacke, welche auf Zinkweiss niedergeschlagen wurden, wesentlich stumpfer als jene, bei denen Kaolin als Füllmittel diente. Ebenso beeinflusst das Füllmittel die Transparenz der Farbe; Gyps giebt die transparentesten Farblacke, Kaolinlacke sind ebenfalls ziemlich transparent. Dagegen decken die Lacke auf Zinkweiss und Kremserweiss stark.

Die meisten der brillantesten Farblacke sind leider sehr unecht gegenüber der Einwirkung von Licht, wie z. B. der Nachtblaulack, die Rhodamin-, Krystallviolettlacke und viele andere.

Auf die Lichtechtheit hat die Art der Fällung übrigens einen nicht zu unterschätzenden Einfluss (siehe oben); so sind manche Farblacke insbesondere rothe, gelbe und grüne, auf viel Kaolin gefällt, mittelecht, auf wenig, lichtecht.

Echte Farblacke geben folgende Theerfarbstoffe: Alizarinblau, Anthracenblau, Alizaringrün S, Alizarinorange ohne Füllmittel, Galloflavin, Cöruleïn, Purpurin, Alizarinindigblau, Alizarin, Alizaringelb, Toluidinblau, Methylenblau, Capriblau, Neumethylenblau N, Caprigrün, Cressylblau, Brillantmetaminblau.

Auch die Lacke aus Alizarinmarron, Anthracenblau, Alizarinschwarz, Metaminblau, Metaphenylblau, Chrysophenin, Hessischbraun, Muscarine, Baselerblau, Alizarincyanin, Alizarinbordeaux und manche andere sind nahezu lichtecht (Hazura a. a. O.).

Für die Zwecke des Dreifarbendruckes wird eine gelbe, eine rothe und eine blaue Druckfarbe angewendet. Diese Farben sind gewöhnlich Chromgelb, ein gemischter Krapplack und ein eigens präpariertes Miloriblau. Versuche Hazura's haben ergeben, dass man ebensogut ein Gemisch von Acridingelblack (auf Gyps gefällt) mit Chromgelb für Gelb, Purpurin-Thonerde-Zinnlack (auf Gyps und Kaolin gefällt) für Roth und Neumethylenblau-(N)-Lack (auf Kaolin gefällt) für Blau verwenden könne und dabei brillantere Töne erhält, als mit obigen Farben.

Naphtalingruppe.

Naphtalin $C_{10}H_8$, MG. = 128, entsteht bei der trockenen Destillation vieler organischer Stoffe und bildet einen Hauptbestandtheil des Steinkohlentheers. Farblose glänzende blätterige Krystalle, welche bei 80° C. schmelzen, bei 217° sieden und einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch besitzen.

Das Naphtalin, welches in seinem chemischen Verhalten dem Benzol sehr ähnlich erscheint, entspricht bezüglich seiner Struktur der Formel:

CH CH
HC C CH
HC C CH
CH CH

es besteht dem zu Folge aus zwei miteinander durch zwei Kohlenstoffatome verbundenen Benzolkernen.

Die Substitutionsprodukte des Naphtalins können Mono-, Di-, u. s. w. Derivate sein. Die Monoderivate existieren stets in zwei Isomeren, als α- und β-Verbindung:

$\alpha_{'''}$ α
$\beta_{'''}$ β
$\beta_{''}$ $\beta_{'}$
$\alpha_{''}$ $\alpha_{'}$

In den α-Verbindungen ist die Stellung $1 = 4 = 5 = 8$ in den β-Verbindungen die Stellung $2 = 3 = 6 = 7$ besetzt.

Von den Biderivaten des Naphtalins sind in beträchtlicher Zahl Isomere bekannt. Die Stellung $1:8$ ($\alpha : \alpha_{'''}$) wird als Peri-stellung bezeichnet.

Durch Oxydation mit Salpetersäure geht Naphtalin in Oxalsäure und Phtalsäure über.

α-Nitronaphtalin $C_{10}H_7 \cdot NO_2$, hellgelbe Nadeln, bildet sich, wenn Naphtalin mit konzentrierter Salpetersäure erwärmt wird. Schmp. 43° C. Analog wie aus Nitrobenzol das Anilin, entsteht aus α-Nitronaphtalin das α-Amidonaphtalin (α-Naphtylamin) $C_{10}H_7NH_2$. Es wird dargestellt, indem man α-Naphtol mit Chlorcalciumammoniak erhitzt: $C_{10}H_7OH + NH_3 = C_{10}H_7 \cdot NH_2 + H_2O$. Es bildet in Alkohol leicht lösliche farblose Nadeln von eigenthümlichem Geruche. Das β-Amidonaphtalin (β-Naphtylamin) wird aus β-Naphtol durch Erhitzen mit Chlorzinkammoniak dargestellt.

Naphtylamin wird durch salpeterige Säure in die Amidoazoverbindung: $C_{10}H_7N = NC_{10}H_6NH_2$ übergeführt, wenn die Lösung nur wenig sauer war; in stark saurer Lösung entsteht glatt Diazonaphtalin.

Das α-Amidoazonaphtalin giebt mit α-Amidonaphtalin erhitzt, Ammoniak, wobei Farbbasen entstehen, deren Salze als rother Farbstoff (Magdalaroth, Naphtalinroth) bekannt sind. Diese Farb-

stoffe besitzen die Eigenschaft Bromsilber zu färben und es für die gelben und grünen Strahlen empfindlich zu machen.

Das Magdalaroth zeichnet sich durch die intensiv rothe Farbe und Fluorescenz seiner Lösungen aus; es wurde von Eder und später von E. Valenta auf seine sensibilisierenden Eigenschaften untersucht.

Der Farbstoff giebt ein kräftiges Maximum der Gelbwirkung bei D, welches bei längerer Belichtung gegen das brechbarere Ende des Spektrums verläuft (Eder).

Aus den Naphtylaminen erhält man durch Diazotieren die entsprechenden Diazonaphtaline, resp. deren Salze z. B. das salzsaure Diazonaphtalin $C_{10}H_7N_2Cl$.

Dr. Andresen fand die den beiden Naphtylaminen (α und β) entsprechenden Diazoverbindungen besonders zur Durchführung seines Diazotyp-Prozesses (siehe S. 337) geeignet. Bei Verwendung von Tetraazodiphenylchlorid zur Entwicklung liegen diesem Verfahren zwei chemische Prozesse zu Grunde, welche durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:[1])

$$(1)\quad C_{10}H_7N = NCl + H_2O + \text{Licht} = C_{10}H_7OH + N_2 + HCl.$$

$$(2)\quad \underset{\text{Naphtol}}{2\,C_{10}H_7OH} + \underset{\text{Tetraazodiphenylchlorid}}{\begin{array}{l} C_6H_4N = NCl \\ | \\ C_6H_4N = NCl \end{array}} \text{ giebt: } \underset{\text{Violetter Farbstoff.}}{\begin{array}{l} C_6H_4N = N - C_{10}H_6OH \\ | \\ C_6H_4N = N - C_{10}H_6OH \end{array}} + 2\,HCl$$

Andresen verfährt in folgender Weise:

150 ccm Wasser werden in einer Porzellanschale zum Kochen erhitzt, darauf 14,3 g reines β-Naphtylamin eingetragen und durch langsames Hinzufügen von 10 g reiner Salzsäure (spez. Gewicht 1,19) gelöst. Alsdann werden unter Umrühren noch 40 g Salzsäure hinzugegeben und der entstandene Brei von salzsaurem Naphtylamin unter fortwährendem Rühren — zum Schluss, indem man einige Stückchen Eis direkt in die Masse giebt — auf 5 °C. abkühlt. Darauf trägt man 10 g Natriumnitrit in Substanz unter kräftigem Rühren ein und erhält dann in wenig Minuten ohne Gasentwicklung eine gelblich gefärbte Lösung der Diazoverbindung, welche nun durch ein Faltenfilter in eine mit Eis vorher abgekühlte Entwicklungsschale filtriert wird. Auf dieser eiskalten Lösung lässt man photographisches Rohpapier kurze Zeit schwimmen (ca. 15 Sek.) und trocknet die sensibilisierten Papiere, im Dunkeln frei aufgehängt, an der Luft. Negative von mittlerer Dichtigkeit erfordern in der Sonne 2—3, im zerstreuten Tageslicht 8—12 Minuten Belichtungszeit. Das Bild zeigt sich nach dem Kopieren schwach braun auf gelblichem Grunde. Man entwickelt nun durch Baden der Kopien in einer 10—20 %igen Lösung von doppeltgeschmolzenem essigsaurem Natron. Nachher wird kurze Zeit gewässert. β-Naphtylamin giebt Bilder von braunrother Farbe, während die mit α-Naphtylamin erzeugten Abdrücke ein bräunliches Grau zeigen, welches sich dem üblichen Photographieton nähert. In obigem Beispiele wurde zum Entwickeln des Bildes die gleiche Diazoverbindung angewendet, welche zur Bildung des Phenols gedient hatte; man kann jedoch auch mit einer anderen Diazoverbindung entwickeln, wobei nur erforderlich ist, dass die Unterlage durch geeignete Behandlung, z. B. Auswaschen, von der unzersetzt gebliebenen, ursprünglich angewendeten Diazoverbindung befreit wird. Wird z. B. das wie in obigem Beispiele sensibilisierte und belichtete Papier nach dem Auswaschen des β-Diazonaphtalins mit einer Lösung von Tetraazodiphenyläther entwickelt, so entsteht ein violettes Bild.

Naphtole.

Es existieren zwei isomere Naphtole $C_{10}H_7OH$, MG. = 144, welche aus den beiden (α- und β-) Naphtalinsulfosäuren $C_{10}H_7HSO_3$ durch Schmelzen mit Kaliumoxydhydrat erhalten werden.

---

[1]) Eders Handb. d. Photogr. IV. Bd. II. Aufl. 1898, S. 565.

α-Naphtol krystallisiert in seideglänzenden Nadeln, Schmp. 99°, Sdp. 280°, leicht in Alkohol und Aether löslich, gering löslich in Wasser.

β-Naphtol (Isonaphtol), krystallisiert in kleinen blätterigen Krystallen, welche sich leicht in Alkohol und Aether lösen. Schmp. 122°, Sdp. 290°.

Zur Unterscheidung der beiden isomeren Verbindungen dienen folgende Reaktionen; 1. Der Schmelzpunkt. 2. Die wässerige Lösung von α-Naphtol wird durch Ferrichlorid und Chlorkalk violett gefärbt, beim Erwärmen scheiden sich rothbraune Flocken aus, — β-Naphtollösung wird nur schwach grün gefärbt, wenn man Ferrichlorid zugiebt, und scheidet nach einiger Zeit weisse Flocken ab. Dabei findet eine Oxydation zu Dinaphtol $C_{20}H_{12}(OH)_2$ statt.

Die Naphtole sind das Ausgangsmaterial zur Herstellung einer Reihe wichtiger Entwicklersubstanzen und zahlreicher Farbstoffe; β-Naphtol findet in Feerschen Prozess Verwendung.

Es ist eine Reihe von Naphtolsäuren bekannt, welche z. Thl. in der Theerfarbenfabrikation Verwendung finden. Von den Disulfosäuren des α-Naphtols ist die α-Naphtol-ε-disulfosäure $C_{10}H_5\overset{(1)}{(OH)}\overset{(3,\,8)}{(HSO_3)_2}$ zu erwähnen, welche von Dr. Andresen als Reagenz bei Prüfung der Entwicklersubstanzen verwendet wird.

Durch Behandeln von α-Naphtoldisulfosäure (1, 2, 4) mit Salpetersäure erhält man das Dinitro-α-Naphtol $C_{10}H_5\overset{(2,\,4)}{(NO_2)_2}\overset{(1)}{OH}$. Dieser Körper giebt mit Alkalien und Erdalkalien Salze, von denen das Natron- und Kalksalz unter dem Namen „Martiusgelb" als Farbstoffe Verwendung finden.

Die Dinitro-α-naphtolsulfosäure $C_{10}H_4\overset{(2,\,4)}{(NO_2)_2}\overset{(1)}{OH}\cdot\overset{(7)}{SO_3}H$ resp. deren Kalisalz bildet den gelben Farbstoff Naphtolgelb. Sowohl das Martiusgelb als auch das Naphtolgelb eignen sich zur Herstellung von Lichtfiltern.

Amidoverbindungen der Naphtole. Die Amidonaphtole entstehen durch Reduktion der Nitro- und Nitrosonaphtole (siehe unten). Ein sehr oft angewendetes Verfahren zur Darstellung von Amidonaphtolen resp. Amidonaphtolsulfosäuren bildet auch die Reduktion solcher Azofarbstoffe, welche durch Kombination einer Diazoverbindung mit einem Naphtol oder einer Naphtolsulfosäure entstanden sind:

$$C_6H_5-N=N-C_{10}H_6OH = C_6H_5NH_2 + H_2N-C_{10}H_6OH.$$

Die β-Sulfosäure des α-Amido-β-naphtols giebt Salze, welche die Eigenschaft, das latente photographische Bild zu entwickeln, in hohem Grade besitzen. Das Natronsalz derselben: $C_{10}H_5\overset{(3)}{(OH)}\overset{(4)}{(NH_2)}\overset{(7)}{(SO_2OH)}$ wurde von der „Berliner Aktiengesellschaft für Anilinfarbenfabrikation" (1889) als Entwicklersubstanz unter dem Namen Eikonogen in den Handel gebracht und erfreute sich einer ziemlichen Beliebtheit.

Das Eikonogen, wie es im Handel vorkommt, bildet ein aus kleinen Krystallen bestehendes weisses Pulver; früher kamen grosse schwach gefärbte Krystalle in den Handel, welche unter dem Einflusse von Luft und Licht rasch an der Oberfläche braun wurden, während das pulverförmige Präparat gut haltbar ist. Es ist nicht giftig, löst sich in ca. 25 Thle. Wasser mit grünlicher Farbe, welche Lösung sich leicht zersetzt; in Alkohol und Aether ist nahezu unlöslich. Bei Gegenwart von Sulfit ist die wässerige Lösung gut haltbar. Es liefert bei der Oxydation kein Chinon.

Folgende Entwicklervorschriften [1]) für eikonogenhältige Entwickler haben sich bestens bewährt:

I)	a)	Eikonogen	50 g
		Schwefelsaures Natron . .	200 g
		Wasser	3 Liter
	b)	Krystallisierte Soda . . .	150 g
		Wasser	1 Liter.

Zum Gebrauch mischt man 3 Thle. der Lösung a mit 1 Thl. der Lösung b.

Für Momentaufnahmen setzt man die Lösung b nicht mit Soda, sondern mit Pottasche an.

Dieser Entwickler wirkt gut, namentlich für kurz belichtete Aufnahmen.

II) Mehr Kraft als dieser Eikonogenentwickler zeigt eine Mischung desselben mit Hydrochinon; dieselbe kann mit Erfolg zum Hervorrufen von Momentaufnahmen verwendet werden:

a)	Wasser	1250 ccm
	Natriumsulfit	150 g
	Eikonogen	$12\frac{1}{2}$ g
	Hydrochinon	$7\frac{1}{2}$ g
b)	Wasser	250 ccm
	Kohlensaures Kali . .	75 g.

Vor dem Gebrauche mischt man 5 Thle. von a mit 1 Thl. von b.

Der Eikonogenentwicker besitzt den Vortheil des Pyrogallolentwicklers gegenüber den „Rapidentwicklern“, dass er sehr gut gestattet Ueberexpositionen durch Zusatz von Bromkaliumlösung auszugleichen.

Ein Zusatz von Phenylthioharnstoff $NH_2 \cdot CS \cdot NH(C_6H_5)$ zum Eikonogenentwickler soll eine Umkehrung des Bildes beim Entwickeln zur Folge haben.

Ausser dem Eikonogen eignen sich noch zahlreiche Naphtalinderivate zur Entwicklung des latenten photographischen Bildes.

Die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin, erhielt auf eine grössere Anzahl solcher Naphtalinderivate für deren Verwendung als Entwickersubstanzen ein D. R. Patent [2]). Der Patentanspruch lautet: wie folgend:

Anwendung der nachstehend genannten Diamidonaphtalinsulfosäuren und Amidonaphtolsulfosäuren zur Entwicklung photographischer Bilder und Schichten, welche Chlor-, Brom- oder Jodsilber allein, oder gleichzeitig verschiedene Mengen von zwei oder drei Halogensilbersalzen (Chlor-, Brom- oder Jodsilber) enthalten:

---

[1]) Eder, Rezepte u. Tabellen IV. Aufl. 1897.

[2]) Nr. 50,265, und (Zusatzpatent) Nr. 53,549, siehe auch Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1895, S. 54.

a) Diamidonaphtalinsulfosäuren, welche durch Reduktion von Azofarbstoffen aus aromatischen Basen und α-Naphtylaminmonosulfosäuren, β-Naphtylaminmonosulfosäuren, α-Naphtylamindisulfosäuren, β-Naphtylamindisulfosäuren erhalten werden können;

b) Amidonaphtolsulfosäuren, welche durch Reduktion der Nitrosoverbindungen oder der Azofarbstoffe aus α-Naphtolmonosulfosäuren, β-Naphtolmonosulfosäuren, α-Naphtoldisulfosäuren, β-Naphtoldisulfosäuren darstellbar sind.

Ferner als Zusatz zu diesem Patente ein D. R.-P. 53,549 auf die Anwendung einiger (namentlich angeführten) Dioxynaphtaline und deren Sulfosäuren, Amidonaphtole und Naphtylendiamine zur Entwicklung photographischer Bilder als Ersatz der im Patent Nr. 50,265 beschriebenen Naphtalinderivate.

Die genannte Firma erhielt zu diesen Patenten noch ein zweites Zusatzpatent, D. R.-P. 76,208, auf die Verwendung folgender Substanzen als Entwickler für Bromsilbergelatinetrockenplatten:

1. α-Amido-β-naphtolmonosulfosäure (Journ. f. prakt. Chem., N. F., 44, 251 ff.).

2. α-Amido-β-naphtoldisulfosäure, dargestellt durch Einwirkung von schwefliger Säure auf die Nitrosoverbindung der β-Naphtol-β-monosulfosäure, Schäffer.

3. α-Amido-β-naphtoldisulfosäure, dargestellt durch Einwirkung von schwefliger Säure auf die Nitrosoverbindung der β-Naphtol-β-monosulfosäure F.

4. α-Amido-β-naphtolcarbonsulfosäure, erhalten durch Einwirkung von schwefliger Säure auf die Nitrosoverbindung der β-Oxynaphtoësäure, Schmelzpunkt 216°.

Das Verfahren zum Entwickeln mit diesen Substanzen schliesst sich dem im D. R.-P. 50,265 und 53,549 beschriebenen an.

Die Mono- und Dimethyl- (Aethyl)-Derivate der substituierten Naphtylendiamine sind ebenfalls verwendbare Entwicklersubstanzen, desgleichen die betreffenden Glycine. (D. R.-Patent vom 20. Aug. 1891, Nr. 69,582).

Die Amidonaphtoldisulfosäure:

NH_2
OH
SO_2 OH SO_2 OH

resp. ein saures Natriumsalz derselben wird von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin unter dem Namen „Diogen“ als Entwicklersubstanz in den Handel gebracht. Das Diogen stellt ein gelbliches krystallinisches Pulver dar, welches stark nach Schwefeldioxyd riecht. An der Luft und im Lichte färbt es sich grau.

Nach Aarland[1]) hat es die Eigenschaft, dass es als Entwickler gestattet, grosse Ueberexposition zu korrigieren.

Die genannte Fabrik liefert den Diogenentwickler in flüssiger Form. Derselbe besteht aus Natriumsulfit (krystallisiert) 40 g, Wasser 100 ccm, Diogen 10 und Pottasche 50 g und wird zum Gebrauche entsprechend verdünnt und mit Bromkalium versetzt: für richtig exponierte Platten: Diogenlösung 10 ccm, Wasser 60 ccm, Bromkaliumlösung (1 : 10) 2 Tropfen. Für unterbelichtete Platten: Diogenlösung 14, Wasser 60—90 ccm. Für überexponierte Platten: Diogenlösung 14, Wasser 25—60 ccm, wozu je nach dem Grade der Ueberbelichtung 2 Tropfen bis 5 ccm Bromkaliumlösung gegeben werden.

Die beiden isomeren Naphtalinsulfosäuren resp. deren Kalisalze geben beim Erhitzen mit Cyankalium die entsprechenden Cyannaphtaline

[1]) Photogr. Chronik 1898, S. 75.

$C_{10}H_7CN$, welche beim Kochen mit Kalilauge die isomeren Naphtoësäuren $C_{10}H_7COOH$ liefern. Diese Säuren krystallisieren in weissen Nadeln und zerfallen beim Erhitzen mit Baryumhydroxyd in Naphtalin und Kohlendioxyd.

Die Kalisalze der Naphtole geben mit flüssigem Kohlendioxyd erhitzt Oxynaphtoësäuren $C_{10}H_6<^{OH}_{COOH}$, welche in farblosen Nadeln krystallisieren und von denen die α-Oxynaphtoësäure statt Salicylsäure Verwendung findet.

Die Naphtole, Naphtylamine und deren Sulfosäuren werden ausserdem zur Herstellung von Azofarbstoffen (siehe S. 336 u. f.) verwendet, welche in der Färberei eine grosse Rolle spielen. Manche derselben besitzen die Fähigkeit, Bromsilber für die gelben und grünen Strahlen empfindlich zu machen.

Hierher gehören die Farbstoffe der Congogruppe. Congoroth steigert nach Eder[1]) die Lichtempfindlichkeit von Bromsilber nur im Grün bis Gelb oder Orange (E bis über D). Im gleichen Sinne wirken Benzopurpurin und Bordeaux extra — Benzopurpurin 10 B (Bayer) wirkt etwas weiter gegen das rothe Ende des Spektrums, J. Eberhard[2]).

Am besten eignet sich Congorubin (Berliner Aktiengesellsch. f. Anilinfabr.). Dieser Farbstoff wirkt sehr kräftig und ist insbesonders für Kollodionemulsionen vortheilhaft[3]). Für Bromsilbergelatinetrockenplatten eignet sich nach E. Valenta folgendes Bad: Farbstofflösung (1:500) 10 ccm, Ammoniak 2 ccm und Wasser 200 ccm. Man erhält bei längerer Belichtung ein kräftiges Band, welches bis auf ein schwaches Minimum vor E geschlossen von Violett bis Roth (über C) reicht. Auch die der Congogruppe angehörigen Farbstoffe Zambesiblau B und Chicagoblau B wirken, wenn auch schwach, sensibilisierend auf Bromsilbergelatinetrockenplatten, dagegen besser auf Kollodionplatten[4]), da diese Farbstoffe konzentriertere Bäder (40—50 ccm der Lösung 1 : 500 auf 200 cm Wasser) verlangen.

Benzoreinblau und Congoblau sensibilisieren gleichfalls, ersteres giebt ein wulstartiges Maximum (C—a), letzteres ein kontinuierliches Band. (Eberhard.) Diamingrün (von Cassella & Comp.) sowie die übrigen blauen und grünen Diaminfarbstoffe sind Sensibilisatoren für Bromsilberkollodionplatten, während sie für Bromsilbergelatinetrockenplatten unbrauchbar sind (Valenta). Diaminblau, Diaminazoblau und Diaminstahlblau geben in Konzentrationen von 40—50 ccm der Lösung (1:500) auf 200 ccm Wasser breite Sensibilisierungsbänder von A—F reichend. Diaminogenblau reicht von A—D$^1/_2$ E.

Zusammenhang des Entwicklungsvermögens und der Konstitution der aromatischen Entwickler.

Das letzte Decennium hat unsere Erfahrungen über den Zusammenhang zwischen Entwicklungsvermögen und Konstitution verschiedener organischer Verbindungen der aromatischen Gruppe wesentlich bereichert. Es liegen diesbezüglich eine grössere Anzahl von Arbeiten verschiedener Forscher[5]), deren ausführliche Besprechung den Rahmen dieses Buches überschreiten würde.

---

[1]) Handb. d. Photogr. III. Bd. 1890, S. 131.
[2]) Photogr. Corresp. 1896, S. 121.
[3]) Photogr. Corresp. 1897, S. 348.
[4]) Atelier d. Photogr. 1897, S. 91.
[5]) Siehe die Arbeiten von Gebr. Lumière in Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1892, S. 89. Dr. Andresen, ebendas. S. 129, W. Hauff in Feuerbach, dasselbe Jahr-

Dr. Andresen[1]) fasst den heutigen Stand der Frage: welcher Zusammenhang herrscht zwischen Konstitution und Entwicklungsvermögen der aromatischen Entwicklersubstanzen? kurz in folgenden Sätzen zusammen.

1. Die organischen Entwicklersubstanzen sind mit wenig Ausnahmen Derivate gewisser Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe (Benzol, Diphenyl, Naphtalin u. s. w.).

2. Als wirksame Substituenten kommen nur die Hydroxylgruppe OH und die Amidogruppe NH_2 in Betracht.

3. Es müssen mindestens zwei dieser Gruppen zugegen sein, damit die Verbindung Entwicklungsvermögen zeigt.

4. Nicht alle aromatischen Verbindungen, welche der Bedingung 3 genügen, sind Entwickler; von erheblichem Einflusse ist die Stellung der wirksamen Gruppen zu einander.

5. a) Für die Benzolreihe gilt, dass die Ortho- und Para-Stellung der wirksamen Gruppen Entwickler liefern, während die Metaverbindungen, welche der Bedingung 3 genügen, kein Entwicklungsvermögen besitzen.

b) Ueber die Gesetzmässigkeiten in der Naphtalinreihe sind die Veröffentlichungen spärlicher. Die Verhältnisse sind dort wegen der vielen Isomerien komplizierter. Angeführt zu werden verdient, dass Naphtalinderivate mit zwei wirksamen Gruppen auch noch Entwicklungsvermögen zeigen können, wenn diese Gruppen sich auf beide Kerne vertheilen.

c) Anders verhalten sich entsprechende Derivate des Diphenyls. Benzidin, Diphenol u. s. w. sind keine Entwickler. Auch das Diamidooxydiphenyl belehrte uns, dass wirksame Gruppen des einen Kernes nicht in Beziehung stehen zu solchen des anderen Kernes.

6. Ersatz eines Hydroxylwasserstoffes in Entwicklersubstanzen der Benzolreihe mit nur zwei OH-Gruppen oder einer OH- und einer NH_2-Gruppe zerstört bereits das Entwicklungsvermögen der Verbindung gänzlich.

7. Ersatz der Wasserstoffatome der Amidogruppe zerstört das Entwicklungsvermögen nicht.

8. Erfolgt die Substitution der Wasserstoffatome der Amidogruppe durch Kohlenwasserstoffreste der Fettreihe (Alkyle), so wird unter Um-

---

buch f. 1893, S. 240, Dr. M. Andresen, in „Die Farbenindustrie" 1889, S. 187, Photogr. Mitthlg. 1891, S. 266, W. K. Gaylard und A. A. Noyes in Boston, Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1894, S. 19, A. u. L. Lumière: Les développateurs organiques en photographie et le paramidophenol (Paris 1893, Gauthiers-Villars), Lumière und Seyewetz, Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1895, S. 62, Dr. M. Andresen dasselbe Jahrb. S. 50 u. 133, Dr. M. Andresen, Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1897, S. 169, E. Banks, Britisch Journ. of Photogr., 1896, S. 677, A. u. L. Lumière und Seyewetz, Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1898, S. 100, Dr. M. Andresen, Photogr. Corresp. 1898, S. 445, E. Votoček dieselbe Ztschft., S. 458 u. A.

[1]) Vortrag, gehalten am III. internationalen Kongress für angewandte Chemie Sektion X), abgedruckt in der Photogr. Corresp. 1898, S. 445.

ständen im Gegentheil eine Steigerung des Entwicklervermögens beobachtet.

9. Sind im Benzolkern mehr als zwei der wirksamen Gruppen OH oder NH_2 vorhanden, so ist dies ebenfalls mit einer Steigerung des Entwicklungsvermögens verbunden.

10. Die negativen Gruppen COOH und SO_2OH dagegen schwächen die entwickelnden Kräfte.

11. Das Hydroxylamin $\begin{matrix}NH_2\\|\\OH\end{matrix}$ und das Diamin $\begin{matrix}NH_2\\|\\NH_2\end{matrix}$, welche ebenfalls hervorrufen, sind gewissermassen als Kombinationen zweier wirksamer Gruppen unter sich, also ohne einen aromatischen Kern, zu betrachten.

12. Phenylhydroxylamin und Phenylhydrazin nehmen keine Ausnahmestellung ein; es sind Derivate des Hydroxylamins, resp. des Diamins und ihr Entwicklungsvermögen ist auf diese Abstammung zurückzuführen.

13. Die Lösungen organischer Entwicklersubstanzen bedürfen in der Regel eines Alkalizusatzes, damit das Entwicklungsvermögen geweckt wird. Die Alkalimenge und die Natur des erforderlichen Alkalis stehen in innigem Zusammenhange mit der Konstitution der zu Grunde liegenden Entwicklersubstanz.

Der Einfluss der Ketongruppe auf das Entwicklungsvermögen der Polyphenole wurde von Lumière[1]) studiert, welche folgende Schlussfolgerungen zogen, welche wir der Vollständigkeit halber an dieser Stelle wiedergeben:

1. Die Substitution der Ketongruppe in einem Kern, der eine oder mehrere Phenolentwicklerfunktionen enthält, ändert die Entwicklerkraft, welche diese Funktionen dem Kern verleihen, nicht merklich, wenn die Ketongruppe anderseits an ein Radikal der Fettreihe oder an einen aromatischen Kern ohne Hydroxyl gebunden ist.

2. Die Entwicklerkraft geht verloren, sobald eine oder mehrere Hydroxylsubstitutionen in diesem zweiten aromatischen Kern stattfinden, gleichgiltig wie die relative Stellung der Hydroxyle ist.

Prüfung von Entwicklersubstanzen auf ihr relatives Entwicklungsvermögen. Endprodukte bei der Entwicklung.

Eine Methode zur Prüfung des relativen Entwicklungsvermö wurde von Reeb angegeben. Derselbe liess, um den Reduktion von Hydrochinon und Eikonogen zu ermitteln, eine vermittelst Na sulfit bereitete Lösung von Silberoxyd auf die Entwicklerlösungen wirken.[2]) Da diese Versuchsanordnung erheblich von jenen Bedingu. abweicht, unter denen die Entwicklung von Bromsilbergelatineplattei. der Praxis vor sich geht, schlug Dr. Andresen[3]) folgenden Weg e. Man bereitet sich folgende Lösungen:

[1]) Eders Jahrb. f. 1898, S. 106 u. f.

[2]) Bull. Soc. franç. de Photographie. Bd. 36, S. 359.

[3]) Photogr. Corresp. 1898, S. 447.

A. In 300 ccm destilliertem Wasser werden 20 g Natriumsulfit krystallisiert, 20 g Pottasche (100 %) und eine solche Menge der zu prüfenden Entwicklersubstanz aufgelöst, als 1 g Benzol entspricht, z. B. 1,4 g Hydrochinon, 1,4 g Paramidophenol, 1,62 g Pyrogallol u. s. w.

B. 12 g Silbernitrat werden in 100 ccm destillierten Wassers gelöst und bei Lampenlicht (bei Dunkelkammerbeleuchtung werden dieselben Resultate erhalten) unter kräftigem Umrühren in eine Lösung von 10 g Bromkalium in 100 ccm destillierten Wassers einlaufen gelassen.

Der gebildete Niederschlag wird gewaschen, bis eine Probe des Waschwassers mit Silbernitrat nicht mehr reagiert, und alsdann mit der Lösung A unter energischem Schütteln vereinigt. Die Reduktion des Bromsilbers beginnt sofort. Das Bewegen der Masse wird während 20 Minuten fortgesetzt. Die Entwicklerlösung ist dann oxydiert und die Lösung zeigt keine Reduktionswirkungen mehr auf belichtete Bromsilbergelatineschichten. Nun wird filtriert und der Rückstand auf dem Filter gründlich mit heissem Wasser gewaschen. Derselbe besteht aus einem Gemenge von metallischem Silber und Bromsilber. Ersteres wird vermittelst verdünnter Salpetersäure in der Wärme gelöst, die Lösung abfiltriert u. s. w. und mit einem Ueberschuss von Bromkaliumlösung versetzt. Der gebildete Niederschlag von Bromsilber wird auf einem Filter gesammelt, gewaschen und nach dem Trocknen bis zum konstanten Gewicht endgültig gewogen.

1,4 g Hydrochinon reduzierten unter diesen Umständen z. B. 10,46 g Bromsilber.

Die unter A mitgetheilten Mengenverhältnisse gelten zunächst nur für Entwicklersubstanzen, welche in der photographischen Praxis ebenfalls in Verbindung mit kohlensauren Alkalien verwendet werden.

Genügt, wie beim Amidol, bereits ein Zusatz von Natriumsulfit, das Entwicklungsvermögen zu wecken, so fällt auch bei der Bestimmung des relativen Reduktionsvermögens der betreffenden Verbindung der Pottaschezusatz fort. Erfordert andererseits eine Entwicklersubstanz in der photographischen Praxis die Anwendung kaustischer Alkalien, wie z. B. des p-Phenylendiamin, so wird zweckmässig auch die Bestimmung des Reduktionswerthes unter Hinzufügung einer äquivalenten Menge Kalihydrat ausgeführt.

Die nach diesem Verfahren ermittelten Zahlen haben zunächst nur einen relativen Werth, weil dieselben von der Natur und der Menge des verwendeten Alkali u. s. w. abhängen; man wird sie gelten lassen als einen Ausdruck für das „relative Reduktionsvermögen“ der Entwicklersubstanzen und ihre praktische Bedeutung darin finden, dass man in der Lage ist, Entwicklersubstanzen von ähnlicher Konstitution und Anwendungsweise mit einander zu vergleichen.

Diese Methode ergab bei einigen Entwicklersubstanzen der o- und p-Reihe die in der folgenden Tabelle angeführten Resultate:

Name der Substanz	Konstitutionsformel	Relatives Reduktionsvermögen
Brenzkatechin	OH ⬡ OH	4,62
Hydrochinon	OH ⬡ OH	10,46
Ortho-Amidophenol	OH ⬡ NH_2	1,74
Para-Amidophenol	OH ⬡ NH_2	9,36

In dieser Tabelle fällt das geringe Reduktionsvermögen des Ortho-Amidophenols im Vergleiche zum Para-Amidophenol besonders auf. Dieser Unterschied steht jedoch in Einklang mit dem Verhalten der Verbindungen beim Entwickeln. Wer einmal vergleichende Entwicklungsversuche angestellt hat, der wird beobachtet haben, dass das Para-Amidophenol ganz glatt ein gut graduiertes Bild ergiebt, während das Ortho-Amidophenol wohl auch die Details in den Schatten annähernd ebenso gut hervorruft, wie das Para-Amidophenol, *in den Lichtern jedoch auffallend wenig Deckung liefert.* Man geht nicht fehl, diese merkwürdige Thatsache mit dem sehr verschiedenen relativen Reduktionsvermögen beider Substanzen in Verbindung zu bringen. Betrachten wir diese Verhältnisse etwas näher, so ist bekannt, dass das Bild auf einer Bromsilbergelatineplatte hauptsächlich von derjenigen Entwicklermenge hervorgerufen wird, welche die Platte beim Uebergiessen des Entwicklers aufsaugt, und dass der Ersatz der eingedrungenen Flüssigkeit durch die darüber stehende nur äusserst träge vor sich geht. Aus diesem Grunde geben dünne Entwicklerlösungen schwach gedeckte, konzentrierte Entwicklerlösungen intensiv gedeckte Lichter. Aus demselben Grunde aber müssen *gleich starke* Entwicklerlösungen von Substanzen *verschiedener Konstitution* die Deckung der Lichter *im Verhältnisse der für das relative Reduktionsvermögen gefundenen Zahlen* ergeben.

Beim Para- und Ortho-Amidophenol sind die Unterschiede in der Deckung der höchsten Lichter so gross, dass dieselben durch die obigen Zahlen, 9,36 und 1,74, einen der Wirklichkeit entsprechenden Ausdruck finden dürften. Durch Einführung einer Methylgruppe in die Amidogruppe des Ortho-Amidophenols wird dessen relatives Reduktionsvermögen gesteigert; *Andresen* fand für das Methyl-Ortho-Amidophenol die Zahl 5,9.

Was den *Einfluss des üblichen Sulfitzusatzes auf den Verlauf der Reaktion* anbelangt, so fand Dr. *Andresen* beim p-Amidophenol folgendes Resultat:

1,86 g Para-Amidophenol-Chlorhydrat (äquivalent 1 g Benzol) reduzierten bei Anwesenheit von 20 g Natriumsulfit und 20 g Pottasche 9,36 g Bromsilber. Bei einem

zweiten Versuche wurde kein Natriumsulfit verwendet und die Pottasche — ebenfalls 20 g — der Lösung des Para-Amidophenolsalzes erst unmittelbar vor der Vereinigung mit dem Bromsilber zugefügt. Die ursprünglich helle Lösung nahm bei der Einwirkung auf das Bromsilber alsbald eine intensiv dunkelviolette Färbung an. Die Menge des reduzierten Bromsilbers betrug nur 2,4 g. Somit nimmt der Prozess einen ganz anderen Verlauf bei Anwesenheit des Natriumsulfits. Es unterliegt keinem Zweifel, dass der allgemein übliche Sulfitzusatz nicht bloss eine sogenannte konservierende Rolle spielt, sondern direkt an der chemischen Reaktion betheiligt ist.

Wie Andresen endlich nachwies, entsteht bei der Oxydation von Hydrochinon bei Gegenwart von Natriumsulfit Chinonsulfosäure:

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + Na_2SO_3 + 4\,Br = C_6H_3\begin{matrix}O\\O>\\SO_3Na\end{matrix} + Na\,Br + 3\,Br\,H$$

und es ist wahrscheinlich, dass alle organischen Entwicklersubstanzen und auch jene der Naphtalinreihe unter denselben Bedingungen auch in gleicher oder analoger Weise zu einem chinonartigen Körper unter gleichzeitiger Sulfurierung oxydiert werden, nur das Hydroxylamin und das Diamin (siehe S. 15) sowie deren aromatische Abkömmlinge (Phenylhydrazin, Phenylhydroxylamin u. s. w.) müssen anderen Gesetzen folgen.

Qualitative Analyse von Entwicklersubstanzen und Entwicklern, welche der aromatischen Reihe angehören und in der Praxis verwendet werden.[1])

Der allgemeine Gang der Untersuchung ist etwas verschieden, je nachdem das zu untersuchende Entwicklerpräparat in fester Form oder aber in Form einer wässerigen Lösung vorliegt.

A. Das zu untersuchende Präparat ist fest.

Man versuche, ein kleines Quantum der fein verriebenen Substanz (1 g) in kaltem Wasser (100 ccm) aufzulösen.

a) Die Substanz löst sich nicht auf. Man prüfe auf Glycin und Diamidooxydiphenyl.

1. Die Substanz geht auf Zusatz von etwas festem Natriumsulfit und Pottasche in Lösung: Glycin. Man prüfe die Löslichkeit der ursprünglichen Substanz in Wasser auf Zusatz von Salzsäure (löslich) und von Essigsäure (unlöslich) und überzeuge sich, dass die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung bei der Oxydation mit Kaliumbichromat (1 : 15) den Chinongeruch erkennen lässt.

2. Der Körper löst sich auf Zusatz von Natriumsulfit und Pottasche nicht auf: Diamidooxydiphenyl. Man überzeuge sich, dass die urprüngliche Substanz bei Gegenwart von Essigsäure wasserlöslich ist, dass bei der Oxydation kein Chinon gebildet wird u. s. w.

b) Es bildet sich eine klare Lösung. In diesem Falle ist auf alle übrigen Entwicklersubstanzen zu prüfen.

Man füge zu der wässerigen Lösung der Substanz (z. B. 1 g in 100 ccm Wasser) etwas festes Natriumsulfit (5 g) und darauf etwas feste Pottasche (10 g).

---

[1]) Nach Dr. Andresen, Photogr. Corresp. 1898, S. 12.

1. Aus der Lösung scheidet sich ein feines Krystallpulver ab: Paramidophenol. Man überzeuge sich durch einige Spezialreaktionen (siehe S. 314) von der Richtigkeit dieser Schlussfolgerung.

2. Die Lösung bleibt klar, aber dieselbe nimmt eine bestimmte Färbung an: Amidol, Eikonogen, Triamidophenol, Pyrogallol und Diamidoresorcin.

α) Die Färbung ist blau: Amidol. Man prüfe genauer auf Amidol.

β) Die Färbung ist goldgelb und ändert sich nicht weiter bei einigem Stehen der Lösung an der Luft: Eikonogen. Man führe einige der für Eikonogen charakteristischen Reaktionen aus.

γ) Die Färbung ist grünlich, besonders bei kräftiger Berührung mit der Luft (Schütteln der Lösung in einer halbvollen Flasche) und die grünliche Färbung geht auf Zusatz einiger Tropfen Natronlauge in Braun über: Triamidophenol. Man führe die Eisenchloridreaktion aus (siehe S. 320).

δ) Die Lösung nimmt eine bräunliche Färbung an, die sich bei Berührung der Flüssigkeit mit der Luft vermehrt: Pyrogallol, Diamidoresorcin. Man füge einige Tropfen Natronlauge zu der Lösung.

aa) Die bräunliche Färbung bleibt und vermehrt sich rasch: Pyrogallol. Man führe, um sich zu überzeugen, einige Spezialreaktionen (siehe S. 326 u. f.) aus.

bb) Die bräunliche Färbung schlägt in Blau um: Diamidoresorcin.

3. Die Lösung bleibt klar und hell (ohne Färbung): Brenzkatechin, Hydrochinon, Metol, Ortol, Paramidophenol (bei grösserer Verdünnung), Paraphenylendiamin. Man prüfe, ob die ursprüngliche Substanz bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure Chinon liefert.

α) Es wird kein Chinon gebildet: Brenzkatechin. Man führe die (Seite 320 u. 321) angegebenen Reaktionen mit Eisenchlorid und Bleiacetat aus.

β) Es entsteht Chinon bei der Oxydation: Hydrochinon, Metol, Ortol, Paramidophenol, Paraphenylendiamin.

Man füge verdünnte Schwefelsäure zu der wässerigen Lösung des fraglichen Körpers bis zur deutlich sauren Reaktion und schüttele die Lösung mit Aether aus.

aa) Es bleibt ein in langen Nadeln anschiessender Rückstand beim Verdunsten des Aethers: Hydrochinon, Ortol. Man überzeuge sich davon. Stammt das erhaltene Hydrochinon aus dem Ortol, so giebt die ursprüngliche Substanz bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure eine tief bordeauxrothe Färbung.

bb) Es bleibt kein in Betracht kommender Rückstand nach dem Abdunsten des Aethers: Metol, Paramidophenol, Paraphenylendiamin.

Man bereite sich eine Lösung des fraglichen Körpers in Wasser im Verhältnis 1 : 20, füge etwas verdünnte Schwefelsäure, und nach dem Abkühlen der Lösung durch einige Eisstückchen, die man hineinwirft, unter Umrühren soviel einer konzentrierten Nitritlösung hinzu, dass der Geruch nach salpetriger Säure auftritt.

αα) Es scheidet sich eine Verbindung in feinen verfilzten Nadeln ab: Metol. Man überzeuge sich durch die angegebenen Daten.

ββ) Es findet keine Abscheidung statt: Paramidophenol, Paraphenylendiamin. Man gebe etwas von der mit Nitrit erhaltenen klaren Flüssigkeit zu einer mit Natronlauge alkalisch gemachten Lösung der *α*-Naphtol-*ε*-disulfosäure (von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation erhältlich).

I. Der entstandene Azofarbstoff ist von ponceaurother Nuance: Paramidophenol.

II. Der entstandene Azofarbstoff ist rothviolett: Paraphenylendiamin.

B. Das zu untersuchende Entwicklerpräparat ist eine wässerige Lösung.

Da wässerige Lösungen von Entwicklersubstanzen im Allgemeinen nur eine grössere Haltbarkeit bei Gegenwart von Sulfiten besitzen, so wird man diese Salze in flüssigen Entwicklerpräparaten stets vorfinden. Um sich zu überzeugen, genügt es, ein kleines Quantum der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure anzusäuern; der Geruch nach schwefliger Säure zeigt dann die Gegenwart eines Sulfites an.

Zur Erkennung der angewendeten Entwicklersubstanz fülle man ein kleines Quantum der ursprünglichen Lösung in ein Schälchen und gebe einige Tropfen konzentrierter Natronlauge hinzu.

a) Die Lösung nimmt alsbald eine intensive Färbung an beim Stehen an der Luft.

α) Die Färbung ist intensiv blau: Diamidoresorcin. Man säure eine kleine Menge der ursprünglichen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, verkoche die frei gewordene schweflige Säure, füge ein paar Tropfen Eisenchloridlösung hinzu und verdünne stark mit Wasser. Die Lösung nimmt dabei eine intensiv violette Färbung an, welche nach kurzer Zeit wieder verschwindet.

β) Die Lösung nimmt in Berührung mit der Luft schnell eine bräunliche Färbung an: Pyrogallol, Amidol, Triamidophenol. Man gebe wiederum ein kleines Quantum der ursprünglichen Lösung in ein Schälchen und füge eine reichliche Menge Pottasche in Substanz hinzu.

1. Die Lösung färbt sich blau: Amidol. Man verfahre, um sich zu überzeugen, wie beim Diamidoresorcin oder man extrahiere etwas der ursprünglichen sulfithaltigen Lösung mit Aether, verdunste denselben

und nehme den Rückstand mit etwas Wasser auf. Eisenchlorid giebt damit eine rothe Färbung.

2. Die Lösung nimmt an der Luft eine bräunliche Färbung an: Pyrogallol. Um dies zu bestätigen, säure man ein kleines Quantum der ursprünglichen Lösung mit Salzsäure an, extrahiere mit Aether, löse den Rückstand nach dem Abdunsten des Aethers in Wasser und versetzt mit einer konzentrierten Lösung von verwittertem Eisenvitriol. Bei Gegenwart von Pyrogallol tritt eine Blaufärbung auf.

3. Die Lösung färbt sich schmutzig grün: Triamidophenol. In diesem Falle ist die ursprüngliche (sulfithaltige) Lösung von vorneherein gelblich gefärbt. Man überzeuge sich durch Ausführung der Eisenchloridreaktion, wie beim Diamidoresorcin (S. 322) angegeben.

b) Natronlauge bewirkt keine erhebliche Aenderung der Färbung: Brenzkatechin, Diamidooxydiphenyl, Eikonogen, Glycin, Hydrochinon, Metol, Ortol, Paramidophenol, Paraphenylendiamin.

Man füge zu einem Theile der ursprünglichen Lösung langsam und unter Umrühren Salzsäure und beobachte, ob eine Abscheidung eintritt oder nicht, und ob die eventuell abgeschiedene Verbindung sich in einem Ueberschuss der Salzsäure wieder auflöst oder nicht.

α) Es bildet sich ein weisser Niederschlag: Diamidooxydiphenyl, Eikonogen, Glycin, Paramidophenol.

1. Der gebildete Niederschlag löst sich in überschüssiger Salzsäure nicht auf: Eikonogen.

2. Der gebildete Niederschlag löst sich auf weiteren Zusatz von Salzsäure auf: Diamidooxydiphenyl, Glycin, Paramidophenol.

αα) Der gebildete Niederschlag löst sich jedoch nicht auf Zusatz von starker Essigsäure: Glycin.

ββ) Der gebildete Niederschlag löst sich auf in überschüssiger Essigsäure: Paramidophenol, Diamidooxydiphenyl.

Man säure ein kleines Quantum der ursprünglichen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, verkoche die frei gewordene schweflige Säure und füge zu der kochend heissen Lösung etwas Kaliumbichromat.

γγ) Die Flüssigkeit verbreitet Chinongeruch: Paramidophenol.

δδ) Es ist kein Chinongeruch wahrnehmbar: Diamidooxydiphenyl.

β) Es entsteht auf Zusatz von Salzsäure zu der ursprünglichen Lösung kein Niederschlag: Brenzkatechin, Hydrochinon, Metol, Ortol, Paraphenylendiamin.

Man säure einen Theil der ursprünglichen Lösung mit Salzsäure an und schüttle mit Aether aus.

1. Es bleibt ein Rückstand nach dem Abdunsten des Aethers: Brenzkatechin, Hydrochinon, Ortol.

α) Der Rückstand giebt bei der Oxydation Chinon: Hydrochinon, Ortol. Man säure eine kleine Menge der ursprünglichen Lösung mit Schwefelsäure an, verkoche die frei gewordene schweflige Säure

und oxydiere mit Kaliumbichromat. Tritt Rothfärbung ein, so liegt Ortol vor, andernfalls Hydrochinon.

β) Der Rückstand giebt kein Chinon: Brenzkatechin. Man überzeuge sich davon durch Ausführung der Reaktionen mit Eisenchlorid und Bleiacetat. (S. 320 und 321).

2. Es entsteht nach dem Abdunsten des Aethers kein nennenswerther Rückstand: Metol, Paraphenylendiamin.

Man säure einen Theil der ursprünglichen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, verkoche die frei gewordene schweflige Säure und füge zu der mit Eis gekühlten Flüssigkeit Nitritlösung, bis der Geruch nach salpetriger Säure auftritt.

α) Nach dem Zufügen der Nitritlösung scheidet sich eine krystallinische Verbindung ab (Nitrosometol): Metol. Man überzeuge sich, dass mit α-Naphtol-ε-disulfosäure in ätzalkalischer Lösung kein Farbstoff gebildet wird.

β) Die mit Nitrit erhaltene Lösung giebt beim Eingiessen in eine ätzalkalische Lösung von α-Naphtol-ε-disulfosäure einen rothvioletten Farbstoff: Paraphenylendiamin.

Im Vorstehenden ist der Gang der Analyse angegeben worden für den Fall, dass nur eine einzige Entwicklersubstanz in dem zu untersuchenden Präparate vorhanden ist. Etwas umständlicher gestaltet sich das Verfahren, wenn zwei oder mehrere Entwicklersubstanzen gleichzeitig vorkommen und nachgewiesen werden sollen. Doch helfen die angegebenen Reaktionen auch unter diesen Umständen zum Ziele, und es muss dem Chemiker überlassen bleiben, sich für jeden speziellen Fall mit Hilfe des hier gebotenen Materials den zur Erkennung der Substanzen führenden Weg zu suchen.

Anthracengruppe.

Anthracen $C_{14}H_{10}$, MG. = 178. Das Anthracen enthält drei mit einander durch je zwei Kohlenstoffatome verbundene Benzolkerne. Seine Konstitution lässt sich durch die Formel:

H H H
C C C
HC C C CH
HC C C CH
C C C
H H H

oder schematisch

8 9 1
7 2
6 3
5 10 4

zum Ausdruck bringen.

Es ist in den hochsiedenden Antheilen des Steinkohlentheers enthalten und wird aus diesem im Grossen fabriksmässig dargestellt.

Man erhält es künstlich durch Erhitzen von o-Brombenzylbromid mit Natrium:

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CH_2Br\\Br\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}Br\\BrCH_2\end{matrix}\right>C_6H_4 + 4\,Na$$

$$= C_6H_4\left<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right>C_6H_4 + 4\,NaBr$$

Dihydroanthracen.

Das Dihydroanthracen geht leicht in Anthracen über. Das Anthracen krystallisiert in schuppenartigen weissen Krystallen. Es löst sich leicht in Benzol, sein Schmp. ist = 213°, sein Sdp. = 360°C.

Das Anthracen liefert Halogensubstitutionsprodukte und Sulfonsäuren analog dem Naphtalin und Benzol.

Isomere Monoderivate sind nach der Theorie je drei möglich, nämlich α-, β- und γ-Verbindungen:

$\alpha_{,,,}$ γ α
$\beta_{,,,}$ β
$\beta_{,,}$ $\beta_{,}$
$\alpha_{,,}$ $\gamma_{,}$ $\alpha_{,}$

Es ist $1 = 4 = 5 = 8 = \alpha$, $2 = 3 = 6 = 7 = \beta$ und $9 = 10 = \gamma$.

Isomere Biderivate können in sehr grosser Anzahl existieren.

Durch Oxydation von Anthracen mit Chromsäure oder Salpetersäure entsteht Anthrachinon $C_{14}H_8O_2 = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>C_6H_4$, MG. = 208, welche Verbindung auch bei der trockenen Destillation von Calciumbenzoat gebildet wird und in kleinen gelben Nadeln krystallisiert.

Alizarin (Dioxyanthrachinon) $C_{14}H_6O_2(OH)_2 = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>C_6H_2(OH)_2$, MG. = 240, findet sich in der Natur in der Krappwurzel als Glycosid (Ruberythrinsäure) und wird künstlich dargestellt, wenn man Anthrachinon mit rauchender Schwefelsäure erwärmt und das Produkt mit Aetznatron schmilzt.

Das Alizarin krystallisiert in langen rothgelben Nadeln, welche in Wasser schwer, leichter in Alkohol und Aether löslich sind. Mit Metalloxyden verbindet es sich zu verschiedenfarbigen unlöslichen Verbindungen (Krapplacke). Es ist ein sehr wichtiger Farbstoff, welcher auf mit Oel und Alaun gebeizter Baumwolle die echtesten Rothfärbungen giebt (Türkischroth). Neben Alizarin enthält der Krapp noch einen zweiten Farbstoff, das Purpurin $C_{14}H_5O_2(OH)_3$. Dasselbe ist dem im künstlichen Rohalizarin vorfindlichen Antipurpurin gleich zusammengesetzt und liefert sehr lebhafte Rothfärbungen. Das Alizarin ist das Ausgangsmaterial zur Herstellung einer Anzahl von wichtigen Farbstoffen, welche man als Alizarinfarbstoffe bezeichnet. Bei der Behandlung von Alizarin mit salpetriger Säure entsteht Nitroalizarin, Alizarinorange; mit Schwefelsäure und Glycerin erhitzt giebt das Alizarin einen blauen Farbstoff, das Alizarinblau. Die im Handel vorfindlichen

Alizarinfarbstoffe besitzen zumeist eine sensibilisierende Wirkung für Bromsilber.

Alizarinroth W (By) giebt ein schwaches Maximum zwischen E und D; Alizarinbordeaux B (By) eine kontinuierliche Sensibilisierung bis in den rothen Theil des Spektrums, Alizarincyanin R R (By) wirkte ähnlich, die Brillant-alizarine G und 3 G (By) ergaben Bänder bei C — B und C — D, welche sich wenig abhoben. Brillantalizarinblau G u. 3G (By) giebt ein schwaches Band zwischen a und C, Alizarinblau G W (By) verhält sich ähnlich. Eberhard[1]). Sehr gut hat sich nach den Untersuchungen Eberhards a. a. O. das Alizarinblaubisulfit bewährt, welches nach Anwendung eines 1 %igen Ammoniakvorbades nach folgender Vorschrift zum Baden der Platten verwendet wird: Alizarinblaubisulfit (1 : 500) 4 ccm, Ammoniak 1 ccm, Silbernitratlösung 6 bis 10 Tropfen, Wasser 100 ccm.

Das Alizaringrün S (B. A. u. S. F.) in Teigform ist ein Gemenge der Bisulfitverbindungen verschiedener hierhergehöriger Farbstoffe.[2]) Es eignet sich in wässeriger Lösung (4 g in 500 ccm Wasser) 1 : 50 bis 1 : 100, mit etwas Ammoniak versetzt, gut als Rothsensibilisator für Bromsilbergelatinetrockenplatten (Valenta a. a. O.). Das Sensibilisierungsband reicht von A—$C^{1}/_{4}$ D und ist sehr kräftig, leider ist die ammoniakalische Lösung nicht sehr beständig, sondern muss bald verbraucht werden.

Phenanthren $C_{14}H_{10} = \begin{matrix} C_6H_4-CH \\ | \quad\quad \| \\ C_6H_4-CH \end{matrix}$, MG. = 178. Dieser dem Anthracen isomere Kohlenwasserstoff findet sich im Steinkohlentheer und entsteht, wenn man Stilben (Diphenyläthylen) $C_{14}H_{12}$ durch eine glühende Röhre leitet. Das Phenanthren krystallisiert in Blättchen. Schmp. 100°C. Sdp. 340°C. Bei der Oxydation entsteht

Phenanthrenchinon $C_{14}H_8O_2 = \begin{matrix} C_6H_4-CO \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4-CO \end{matrix}$

Die Körper, welche der aromatischen Gruppe angehören, verhalten sich im Allgemeinen wie gesättigte Verbindungen, können aber auch unter gewissen Umständen ähnlich den wasserstoffärmeren Verbindungen Additionsprodukte bilden, wobei die ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome erhalten bleibt und nur die doppelte Bindung in die einfache übergeht.

Benzol giebt, wenn es unter dem Einflusse des direkten Sonnenlichtes mit Chlor zusammenkommt Benzolhexachlorid $C_6H_6Cl_6$, welches mit alkoholischer Kalilauge in Salzsäure und Trichlorbenzol zerfällt analog dem Aethylendichlorid, welches bei derselben Behandlung in Monochloräthylen übergeht. Auch Wasserstoff nehmen manche Verbindungen der aromatischen Reihe auf. Man erhält solche wasserstoffreichere Verbindungen, wenn man die Benzolkohlenwasserstoffe (Toluol, Dimethylbenzol, Mesitylen u. s. w.) mit Phosphoniumjodid erhitzt. Benzol selbst bleibt unverändert dabei. Anthracen und Naphtalin verhalten sich ähnlich. Auch aromatische Säuren vermögen Wasserstoff aufzunehmen.

---

[1]) Photogr. Corresp. 1896, S. 120.

[2]) Schultz, Tabellarische Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe, 1897, S. 158.

Solche Verbindungen finden sich auch in der Natur, z. B. die in der Chinarinde vorfindliche Chinasäure (Hexahydrotetraoxybenzocarbonsäure).

Pyridinderivate,
Alkaloide und verwandte Körper.

Pyridinderivate.

Wenn man in den Stammkohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe: dem Benzol, Naphtalin und Anthracen, je eine CH-Gruppe durch N ersetzt, so erhält man die drei Verbindungen: das Pyridin, Chinolin und Acridin:

$C_6 H_6$	$C_{10} H_8$	$C_{14} H_{10}$
Benzol	Naphtalin	Anthracen
$C_5 H_5 N$	$O_9 H_7 N$	$C_{13} H_9 N$
Pyridin	Chinolin	Acridin

Von diesen Stammverbindungen lassen sich analog dem Benzol, Naphtalin und Anthracen zahlreiche Verbindungen ableiten, von welchen viele sich in der Natur vorfinden. Wie man das Benzol gewissermassen als Muttersubstanz für das Naphtalin und Anthracen betrachten kann, so lassen sich Chinolin und Acridin vom Pyridin ableiten, welches auch in chemischer Beziehung manche Aehnlichkeit mit dem Benzol besitzt, wenngleich die letztgenannten Körper im Gegensatze zu den neutralen Benzolkohlenwasserstoffen starke Basen darstellen, welche meist einen durchdringenden unangehmen Geruch besitzen. Pyridin und Chinolin, sowie viele ihrer Homologen finden sich im Steinkohlentheer und im Knochentheeröle und sind daraus durch Säuren abscheidbar.

Bei der Destillation der meisten in der Natur vorkommenden Alkaloide entstehen Pyridin- oder Chinolinbasen und diese selbst sind, wie die neueren Forschungen gezeigt haben, zumeist Pyridinderivate.

Pyridin $C_5 H_5 N$ =

```
      H
      C
  HC ⁄ \ CH
    |   |
  HC \ ⁄ CH
      N
```

MG. = 79, ist im Knochentheeröle enthalten und bildet eine eigenthümlich unangenehm riechende Flüssigkeit, Sdp. 116° C., welche sich mit Wasserstoff im status nascendi zu Piperidin $C_5 H_{10} \cdot NH$ verbindet, aus dem es durch Erhitzen mit Schwefelsäure dargestellt werden kann.

Das Pyridin findet Verwendung zum Denaturieren von Spiritus.

H H
C C
CH C CH
Chinolin (Leukolin) $C_9 H_7 N$ = CH C CH , MG. = 129
C N
H

findet sich im Steinkohlentheeröl und wird synthetisch durch Erwärmen eines Gemisches von Anilin, Glycerin und Schwefelsäure bei Gegenwart von Nitrobenzol erhalten. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem, charakteristischem Geruch, Sdp. 128° C. Es ist eine einwerthige Base.

Von den Homologen des Chinolins ist das α-Methylchinolin, Chinaldin $C_{10} H_9 N$, MG. = 137, zu erwähnen, welches durch Erhitzen von Anilin mit Paraldehyd und Salzsäure erhalten wird.

Es stellt eine farblose, dem Chinolin ähnlich riechende Flüssigkeit dar, welche bei 246° C. siedet.

Das Chinaldin giebt mit Phtalsäureanhydrid einen gelben Farbstoff: das Chinolingelb $C_{10} H_7 N (CO)_2 C_6 H_4$. Bei Gegenwart von Chinolin entstehen aus Chinaldin durch Alkylierung und Behandlung mit Kali blaue Farbstoffe, die Cyanine. Man stellt z. B. das Jodcyanin dar, indem man Chinolin und Lepidin (γ-Methylchinolin) mit Jodamyl behandelt und auf das Reaktionsprodukt „Amylchinolinjodid", Kali einwirken lässt.

Die Cyanine sind sehr schön blaue und sehr unechte Farbstoffe. Das im Handel erhältliche Jodcyanin $C_{29} H_{35} N_2 J$ bildet grün metallisch schillernde Prismen, welche sich leicht in Alkohol mit tiefblauer Farbe lösen, in Wasser und Aether jedoch schwer löslich sind. Säuren zerstören die blaue Farbe der Lösung, welche jedoch auf Zusatz von Alkalien wieder hervortritt.

Das Jodcyanin ist ein kräftiger Sensibilisator für Bromsilber, ähnlich demselben wirken Chlorcyanin, Sulfatcyanin und Nitratcyanin[1]). Das Chlorcyanin wirkt nach Eder[2]) in der Weise günstig, dass es die Schleierbildung, welche bei Verwendung von Cyanin gerne auftritt, vermeidet.

Die Umwandlung des käuflichen Jodcyanins in Chlorcyanin geschieht am besten in folgender Weise: man pulvert das Cyanin und übergiesst es in einer Porzellanschale mit etwas Wasser und Salzsäure, worauf am Wasserbade zur Trockne verdampft wird. Nach Wiederholung dieses Prozesses erhitzt man, um die letzten Spuren Salzsäure zu vertreiben, vorsichtig am Sandbade bis die Ränder der Cyaninschichte blau werden; eine Spur freie Säure schadet nicht, da man Cyanin gewöhnlich mit etwas Ammoniak zum Sensibilisieren der Platten verwendet.

[1]) Eder, Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. II. Abthl. Dez. 1884.
[2]) Jahrb. f. Photogr. f. 1892, S. 391.

Die Wirkung des Cyanins erstreckt sich ausser im Blau, auf ein Band zwischen D und C, während in Grün und Gelbgrün nur eine geringe Schwärzung bemerkbar ist. Doch drückt das Cyanin die allgemeine Empfindlichkeit der Platten ziemlich bedeutend herab.

Zur Sensibilisierung von Bromsilbergelatineplatten wurden vielfach Vorschriften gegeben:

Weissenberger[1]) empfiehlt folgendes Badeverfahren, welches, wie auch von Hinterberger[2]) bestätigt wurde, verlässliche Resultate giebt. Zur Sensibilisation dient Cyaninlösung (1 : 500) und zwar werden 0,7 ccm mit 100 ccm Wasser verdünnt, welcher Flüssigkeit 1 Tropfen Eisessig zugesetzt wird. Man badet die Platten 2 Minuten bei vollständigen Ausschluss von Licht und lässt in Finstern trocknen, wobei dieselben wieder blau werden. Die Empfindlichkeit dieser Platten ist zwar etwas geringer als bei Verwendung einer ammoniakalischen Cyaninlösung, aber dieselben zeigen keine Flecken und arbeiten sehr rein.

Um Bromsilberplatten auch für die grünen Strahlen empfindlich zu machen, verwendet man Mischungen von Cyanin und Eosin resp. Erythrosin zum Baden der Platten wie z. B.:

Erythrosinlösung	1 : 500	(alkoholisch) . .	100 Thle.
Cyaninlösung	1 : 1000	„ . .	10 „

Von dieser Mischung werden 4 ccm mit 20 Alkohol, 80 Wasser und 1—2 ccm Ammoniak versetzt.[3])

Lässt man Benzotrichlorid auf ein Gemisch von Chinaldin und Isochinolin bei Gegenwart von Zinkchlorid einwirken, so erhält man einen schönen, rothen Farbstoff, das Chinolinroth. Dieser Farbstoff bildet rothbraune Krystalle, welche sich in Alkohol und Eisessig lösen, während er in Wasser und Aether nur sehr wenig löslich ist. Die Lösung in Alkohol fluoresziert sehr schön gelb. Die Lösung wird durch konzentrierte Schwefelsäure entfärbt.

Das Chinolinroth ist ebenfalls ein guter Sensibilisator für Bromsilbergelatinetrockenplatten. Die sensibilisierende Wirkung ist eine ähnliche wie beim Erythrosin.

H. W. Vogel[4]) verwendete unter dem Namen Azalin ein Gemenge von Chinolinroth (Lösung von 1 g in 800 ccm Alkohol) mit Cyanin (Lösung von 0,1 g in 50 ccm Alkohol) zur Sensibilisierung von Bromsilbergelatine.

Mallmann & Scolik[5]) empfehlen zum Baden von Bromsilbergelatineplatten 1 Thl. dieser Mischung mit 100 Thln. Wasser verdünnt und mit etwas Ammoniak versetzt.

Das Azalin zeigt zwei Absorptionsbänder im Spektrum, eines, welches breit und kräftig auftritt im Grün, und ein schmales schwächeres bei der Linie D.

---

[1]) Photogr. Corresp. 1886, S. 581.
[2]) „ „ 1896, S. 131.
[3]) Hertzka, Chemikalienkunde 1896, S. 234.
[4]) Handb. d. Photogr. I. Thl. IV. Aufl., S. 286.
[5]) Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1888, S. 310.

Hinterberger[1]) empfiehlt, das Weissenberger'sche Verfahren für Azalinbäder anzuwenden.

Man erhält bei Verwendung eines Bades, bestehend aus 100 ccm Wasser, 0,1 ccm Cyaninlösung (1 : 500), 2 ccm Chinolinrothlösung (1 : 500) und 1 Tropfen Essigsäure bei Bromsilbergelatineplatten ein fast geschlossenes Band, welches nur ein Minimum zwischen E und F aufweist.

Für die Verwendung von hydrierten Oxychinolinen und Oxytoluchinolinen als Entwickler erwarben Lembach und Schleicher in Biebrich am Rhein ein Deutsches Reichs-Patent.[2])

Die neuen Entwicklersubstanzen sollen stark reduzierende Eigenschaften besitzen, selbst bei sehr grosser Verdünnung klar, detailreich und schnell arbeiten und dabei sehr haltbare Entwickler geben.

Als Beispiel für die Herstellung solcher Entwickler aus den genannten Substanzen ist Folgendes angegeben: Man löse in 100 ccm Wasser 4 g Aetzkali und 25 g Natriumsulfit und füge zu dieser Lösung 10 g Tetrahydro-o-oxychinolin, so erhält man einen konzentrierten haltbaren Entwickler, welcher zum Gebrauche mit der 10- bis 70 fachen Menge Wasser zu verdünnen ist.

Acridin $C_{13}H_9N$ = [Strukturformel: H H H / C C C / HC C C CH / HC C C CH / C N C / H H], MG. = 179, findet sich im Steinkohlentheer und ist im Rohanthracen enthalten; es krystallisiert in farblosen Nadeln. Auf Epidermis und Schleimhäute wirkt das Acridin reizend; seine verdünnten Salzlösungen zeigen eine intensive grünblaue Fluorescenz.

Das Acridin ist die Muttersubstanz für zahlreiche Farbstoffe. Hierher gehört das Diamidophenylacridin $C_6H_4 \langle {}^{N}_{C} \rangle C_6H_3 \cdot NH_2$ (am C: $C_6H_4 \cdot NH_2$) welches als Chrysanilin in den Handel gelangt, während das salpetersaure Salz den Namen Phosphin führt.

Dieser Farbstoff ist ein Sensibilisator für Bromsilbergelatineplatten im grünen Theile des Spektrums (Lohse)[3]). Die Wirkung schliesst sich an das normale Spektrum des Bromsilbers eng an und daher erscheint dieses bei den sensibilisierten Platten weiter gegen D verschoben (Eder)[4]). Chrysanilin, in sehr verdünnter Lösung (1 : 2000) vor der Entwicklung dem Bade zugesetzt, dient als Beschleuniger (Hertzka).

Ein weiterer Farbstoff, welcher als Sensibilisator wirkt, ist das Diamidodimethylacridin (Acridingelb) und das verwandte Acridin-

---

[1]) Photogr. Corresp. 1896, S. 135.
[2]) Photogr. Arch. 1896, S. 191.
[3]) Photogr. Arch. 1886, S. 221.
[4]) Sitzungsber. d. kais. Akadem d. Wissensch. II. Abthl. Dez. 1889.

orange, welche Farbstoffe zuerst von Eder und Valenta bezüglich ihres Sensibilisierungsvermögens untersucht wurden.[1]) Es wird mit denselben ein geschlossenes Spektrum von D $^1/_2$ E bis ins Violett erhalten.

Eberhard[2]) untersuchte Acridinorange NO, R ferner Acridinscharlach 3 R und Acridinroth 3 B (sämmtlich von der Firma Leonhard in Mühlheim bezogen). Bei den letzteren Farbstoffen erhielt derselbe eine bis D reichende Sensibilisierung mit einem Maximum bei $\lambda = 570-590\ \mu\mu$ und einem zweiten schwächeren bei E, beziehungsweise einem Maximum bei $570-575\ \mu\mu$, das nach D schroff, nach E allmählich abfällt.

An die Acridingruppe schliessen sich die Azine, Oxazine und Thiazine an, in denen die Verknüpfung zweier Benzolreste durch zwei orthoständige N-Atome, beziehungsweise Imidgruppen (NH), ferner durch eine Imidgruppe und ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom bewirkt werden.

$$C_6H_4 <\begin{smallmatrix} N \\ N \end{smallmatrix}> C_6H_4$$
Phenazin

$$C_6H_4 <\begin{smallmatrix} NH \\ NH \end{smallmatrix}> C_6H_4$$
Hydrophenazin

$$C_6H_4 <\begin{smallmatrix} NH \\ O \end{smallmatrix}> C_6H_4$$
Phenoxazin

$$C_6H_4 <\begin{smallmatrix} NH \\ S \end{smallmatrix}> C_6H_4$$
Phenthiazin

Von Phenazin leiten sich verschiedene Farbstoffe ab, z. B. die Toluylenfarbstoffe, die Safranine und die Induline.

Von denselben zeichnen sich die Rosindulinfarbstoffe, ferner einige Safranine, die Induline und insbesondere die Nigrosine dadurch aus, dass dieselben sensibilisierend auf Bromsilbergelatinetrockenplatten wirken.

Dass die Induline und Nigrosine auf Bromsilbergelatinetrockenplatten sensibilisierend wirken, konstatierte bereits J. M. Eder[3]).

Eberhard[4]) untersuchte ca. 30 Induline und Nigrosine in dieser Richtung und empfiehlt das Nigrosin B von Bayer in Elberfeld; dasselbe ist die Sulfosäure des durch Verschmelzen von p-Nitrophenol mit Anilin erhaltenen Nigrosins; es giebt Bänder bei C$^1/_2$ D, a, D—D$^1/_2$ E, C—B, b—535 $\mu\mu$. Eberhard bemerkt bezüglich der Wirkung des Nigrosins: „Dieser Farbstoff sensibilisiert schon bei kürzerer Belichtung bis über A, bei längerer Belichtung ist das Band von Ultraroth bis Ultraviolett kontinuierlich. Die Blauwirkung ist leider erheblich, die Gesammtempfindlichkeit scheint etwas geringer als bei Cyaninplatten zu sein." Die Präparation war folgende: 1%iges Ammoniakvorbad während 1 Minute, dann durch 3 Minuten ein Farbstoffbad aus 3 ccm (1 : 500) Farbstoff, 1 ccm Ammoniak und 100 ccm Wasser. Diese Platten entwickeln mit Soda-Pyro und etwas Bromkalium schleierlos, regelmässig, dicht, die Spektrallinien kommen äusserst scharf hervor.

W. Eckhardt[5]) giebt folgende Vorschrift: Nigrosin (1 : 800) 10 Thle., Wasser 100, Ammoniak 1 Thl.

Das Nigrosin B eignet sich sehr gut für orthochromatische Aufnahmen, welche für die Zwecke des Dreifarbendruckes dienen sollen.

Da der Photochemiker und auch derjenige, welcher mit Druckfarben zu thun hat, des öfteren in die Lage kommen dürfte, dass es ihm erwünscht wäre, die Natur des einen oder des anderen Theerfarbstoffes zu erkennen, gebe ich im folgenden einige Reaktionen zur Prüfung solcher

---

1) Photogr. Corresp. 1894, S. 230.
2) „ „ 1896, S. 119.
3) Handb. d. Photogr. III. Bd. S. 172.
4) A. a. O.
5) Photogr. Corresp. 1897, S. 124.

Farbstoffe, wobei freilich nur ein sehr kleiner Theil (die am häufigsten vorkommenden Farbstoffe) berücksichtigt werden konnten.

Nach der Wasserlöslichkeit und dem Verhalten gegen „Tannin-Reaktif‘ (25 g Tannin, 25 g Natriumacetat und 250 g Wasser) kann man die künstlichen Farbstoffe in Gruppen theilen und nach folgenden von Weingärtner aufgestellten Tabellen weiter bestimmen.

I. Künstliche wasserlösliche Farbstoffe.

Die wässerige Lösung wird mit Tannin-Reaktif versetzt.

A. Es bildet sich ein Niederschlag.

Basische Farbstoffe. Die wässerige Lösung wird mit Zinkstaub und Salzsäure reduziert, neutralisiert und auf Filtrierpapier gebracht.

<table>
<tr><th colspan="5">Die ursprüngliche Farbe erscheint wieder.</th><th rowspan="2">Die ursprüngliche Farbe des Farbstoffes erscheint nicht mehr</th></tr>
<tr><th>Roth</th><th>Gelb und Orange</th><th>Grün</th><th>Blau</th><th>Violett</th></tr>
<tr><td>Fuchsin
Toluylenroth (Cassella & Comp.)
Safranin</td><td>Phosphin
Flavanilin</td><td>Malachitgrün
Brillantgrün
Methylgrün</td><td>Methylenblau
Neublau (Cassella & Comp.)
Muscarin (Durand u. Huguenin)</td><td>Methylviolett
Hofmann-violett
Mauveïn
Amethystblau
Krystallviolett</td><td>Chrysoïdin
Bismarckbraun
Auramin
Viktoriablau</td></tr>
</table>

B. Es bildet sich kein Niederschlag.

Saure Farbstoffe. Die wässerige Lösung wird mit Zinkstaub und Salzsäure (oder mit Zinkstaub und Ammoniak) reduziert.

<table>
<tr><th colspan="5">Die Lösung wird entfärbt:</th><th rowspan="3">Die Farbe verändert sich zu braunroth. Die ammoniakalische Lösung nimmt auf dem Filter die ursprüngliche Farbe wieder an</th></tr>
<tr><td colspan="2">Die ursprüngliche Farbe erscheint wieder</td><td colspan="3">Die ursprüngliche Farbe erscheint nicht wieder</td></tr>
<tr><td colspan="2">Die wässerige Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und mit Aether behandelt.</td><td colspan="3">Der Farbstoff wird auf einem Platinblech erhitzt</td></tr>
<tr><td>Der Aether löst den Farbstoff auf und die wässerige Lösung ist fast farblos</td><td>Der Aether bleibt ungefärbt</td><td>Verpufft, ohne dass sich gefärbte Dämpfe bilden</td><td colspan="2">Der Farbstoff verbrennt langsam und es bilden sich gefärbte Dämpfe oder verpufft leicht unter Bildung von gefärbten Dämpfen</td><td rowspan="4">Alizarin S.
Alizarinblau S.
Coeruleïn S.</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Phtaleïne</td><td rowspan="3">Sulfonierte Rosanilinderivate</td><td rowspan="3">Nitrofarbstoffe (Nitrophenole)</td><td colspan="2">Man erhitzt mit der wässrigen Farbstofflösung ein Stück ungebeiztes Baumwollengewebe</td></tr>
<tr><td>Die Färbung auf d. Baumwollengewebe widersteht einer warmen Seifenlösung</td><td>Die Färbung widersteht der Seifenlösung nicht</td></tr>
<tr><td>Benzidin-Azofarbstoffe</td><td>Azo-Farbstoffe</td></tr>
</table>

II. Wasserunlösliche feste oder pastenförmige Farbstoffe.

Die Farbstoffe werden mit Wasser und einigen Tropfen 5 %iger Natronlauge behandelt.

Die Farbstoffe lösen sich		Die Farbstoffe lösen sich nicht				
Die alkalische Lösung wird filtriert, Zinkstaub hinzugefügt, erhitzt auf Filtrierpapier gebracht		Die Farbstoffe werden mit 70 %igem Alkohol erhitzt				
Die Farbe der alkalischen Lösung erscheint wieder	Die Farbe erscheint nicht wieder in derselben Nüance oder die ursprüngliche Farbe wird nicht verändert	Dieselben lösen sich				lösen sich nicht
		Die alkoholische Lösung fluoresziert nicht		Die alkoholische Lösung fluoresziert		Indigo
		Es wird 33 % Natronlauge hinzugefügt				
Coeruleïn Galleïn Gallocyanin Galloflavin	Canarin Alizarin Anthrapurpurin Flavopurpin Nitroalizarin Alizarinbraun Alizarinblau Chrysamin Solidgrün (Dinitrosoresorcin)	Die Färbung verändert sich und wird rothbraun	Keine Farbenveränderung	Die Fluoreszenz verschwindet	Die Fluoreszenz verschwindet nicht	
		Indulin Nigrosin Rosanilinblau Diphenylaminblau	Indophenol	Magdalaroth	Primerose Cyanosin	

Systematischer Gang bei Untersuchung von Theerfarbstoffen nach N. O. Witt.[1]

A. Rothe Farbstoffe.

I. Der Farbstoff ist unlöslich in kaltem Wasser, unlöslich oder ziemlich schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol.

1. Alkoholische Lösung lachsroth ohne Fluoreszenz, Lösung in Schwefelsäure ist rothviolett . . . . **Karminnaphte.**
2. Alkoholische Lösung blauroth, fluoresziert orangeroth, starkes Absorptionsband über Gelb und Grün. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure grünlichgrau, beim Verdünnen mit Wasser färbt sie sich roth, dann Niederschlag . . . . . . **Magdalaroth (Naphtalinrosa).**
3. In heissem Wasser löslich. Lösung in Alkohol verhält sich wie bei Magdalaroth. Absorptionsband liegt weiter nach dem brechbarem Ende des Spektrums, lässt etwas Gelb durch. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist farblos und wird beim Verdünnen mit Wasser roth . . . . **Chinolinroth.**

[1]) Dammer, Lexikon d. Verfälschungen, S. 899.

4. Alkoholische Lösung fluoresziert grünlich. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist citronengelb bis orange und zeigt beim Verdünnen keinen Farbenwechsel . . . . **Spritlösliche Eosine.**

5. Alkoholische Lösung ist düster blauroth. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure grün, wird beim Verdünnen blauroth . . . . **Induline der Naphtalingruppe (Rhodindine).**

II. Der Farbstoff ist schon in kaltem Wasser ziemlich löslich, leicht im kochendem.

a) Die Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge gefällt.

Basische Farbstoffe.

1. Wässerige Lösung blauroth, wird auf Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure gelbbraun, Natriumacetat stellt die rothe Farbe wiederum her. Wolle färbt sich in einer stark verdünnten Lösung intensiv roth. Zinkstaub entfärbt die wässerige Lösung dauernd. Festes Produkt, zeigt metallischen grünen Reflex, löst sich in Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe . . . . **Fuchsin (Rubin, Magentaroth).**

2. Lösung blauroth, Ammoniak fällt orangefarbene Flocken, welche von Aether mit gelber Fluoreszenz aufgenommen werden. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure grün, wird beim Verdünnen erst blau, dann violett, dann roth . . . . . **Toluylenroth (Neutralroth).**

b) Die wässerige Lösung wird durch Natronlauge nicht gefällt.

1. Es tritt auf Zusatz von Natronlauge Farbenwechsel ein, die Flüssigkeit wird intensiv blau. Lösung in Schwefelsäure braungelb, beim Verdünnen etwas rother werdend . . . . **Galleïn.**

2. Die wässerige Lösung zeigt auf Zusatz von Alkohol deutliche grüngelbe Fluoreszenz. Säurezusatz fällt nicht. Zinkstaub entfärbt, bei Luftzutritt tritt die frühere Färbung wieder ein. Lösung in Schwefelsäure grün, beim Verdünnen wird sie erst blau, dann roth . . . . **Safranin oder Safranisol.**

3. Wässerige Lösung ist reinroth gefärbt und fluoresz. grüngelb. Die Fluoreszenz wird stärker beim Verdünnen. Säurezusatz bewirkt orangegelbe Fällung, in Aether löslich. Die ätherische Lösung ist reingelb ohne Fluoreszenz. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure reingelb . . . . **Eosin.**

4. Wässerige Lösung ist mehr bläulichroth und zeigt keine Fluoreszenz. Säuren fällen strohgelb, Aether löst mit derselben Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure löst goldgelb. Zinkstaub entfärbt die ammoniakalische Lösung, dieselbe wird, auf Fliespapier getröpfelt, sofort wieder intensiv blauroth (Unterschied von Eosin) . . . . **Eosinscharlach (Doppelscharlach).**

5. Lösung blauroth ohne Fluoreszenz. Säuren bewirken Fällung (orangegelbe Flocken, ätherlöslich).

Konzentrierte Schwefelsäure löst orangegelb, Zinkstaub entfärbt die ammoniakalische Lösung. Die Farbe kehrt bei Luftzutritt nicht oder nur schwach zurück . . . . **Phloxin Rose bengale.**

6. Die konzentrierte heisse wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten zur Gallerte. Säurezusatz bewirkt eine braune flockige Fällung. Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Ammoniak wird die Lösung zunächst reingelb, später farblos. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit grasgrüner Farbe, beim Verdünnen tritt zuerst Blaufärbung, später schmutzig braune Fällung ein . . . . **Biebricher Scharlach (Doppelscharlach).**

7. In der wässerigen Lösung entsteht durch Chlorbarium eine flockige rothe Fällung, welche beim Sieden plötzlich krystallinisch und tief violettschwarz wird. Die Lösung ist indigoblau, beim Verdünnen durch Violett in Roth übergehend . . . . **Croceïnscharlach 3 B.**

8. Die wässerige Lösung wird durch die geringste Menge Säure reinblau gefärbt. Baumwolle in der wässerigen Lösung mit oder ohne geringen Seifenzusatz gekocht, färbt sich waschecht roth. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure schieferblau, beim Verdünnen keine Aenderung . . . **Congoroth.**

9. Die wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten durch Abscheidung bronceglänzender Krystalle. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure violett, beim Verdünnen braune Fällung . . . . **Xylidinponceau** (aus a-Naphtolsulfosäure nach D.P. 26011).

10. Die konzentrierte wässerige Lösung, mit Magnesiumsulfat versetzt, lässt beim Erkalten lange, seidenglänzende Nadeln des Magnesiumsalzes fallen. Lösung in Schwefelsäure violett. Färbung auf Wolle schön scharlachroth . **Croceïnscharlach 7 B extra.**

11. Die wässerige Lösung lässt auf Zusatz von Chlorcalcium und Chlorbarium amorphe, flockige Niederschläge fallen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist reineosin- oder karminroth, beim Verdünnen braunrothe Fällung. Farbstoffe aus β-Naphtoldisulfosäuren, durch die Nüance bei der Färbung zu unterscheiden . . . . **Ponceau R, 2R, 3R Anisolroth, Coccin** (D. R.-P. 3229).

12. Färbung auf Wolle fuchsinroth. In der wässerigen Lösung entsteht auf Zusatz von Chlorcalcium eine rothe, flockig-krystallinische Fällung. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure bläulich violett, beim Verdünnen roth . . . . . **Säure-Azorubin** (D. R.-P. 26012).

13. Färbung der Lösung tiefbräunlichroth, Färbung auf Wolle desgleichen. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure blau, beim Verdünnen gelblich braune Fällung. Die konzentrierte, kochende, wässerige Lösung lässt auf Zusatz eines Tropfens gesättigter Sodalösung das Natriumsalz des Farbstoffes in Form schimmernder, brauner Schuppen fallen . **Echt-Roth oder Roccelline.**

14. Fällung der wässerigen Lösung bordeauxroth. Chlorcalcium und Chlorbarium bewirken flockige, amorphe Niederschläge. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure indigoblau . **Bordeaux** B. (D. R.-P. 3229).

15. Wässerige Lösung schön blauroth, wird durch Natronlauge vollkommen entfärbt, Essigsäure stellt die ursprüngliche Färbung wieder her . . . . **Säurefuchsin.**

B. Gelbe und orangerothe Farbstoffe.

I. Der Farbstoff ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem ebenfalls, oder doch schwer löslich. Dagegen löst er sich in Alkohol.

1. Die Farbe der Lösung ist citronengelb. Alkalien sowohl wie Säuren lassen dieselbe unverändert und machen dieselbe höchstens tiefer . . . . . . **Chinophthalon.**

2. Die Farbe der Lösung ist goldgelb. Säuren lassen unverändert. Alkalien sowie Borsäure verändern dieselbe in tiefes Braunroth . . . . **Curcumafarbstoff.**

3. Die Farbe der Lösung ist goldgelb, Zusatz von Salzsäure bewirkt Rothfärbung. In der mit Salzsäure versetzten Flüssigkeit bewirkt Amylnitrit weder Farbenänderung noch Stickstoffentwicklung beim Kochen . . . . **Dimethylamidoazobenzol.**

4. Verhalten wie bei 3.; nur bewirkt Amylnitrit eine Verfärbung und schwache Stickstoffentwicklung . **Amidoazobenzol.** (Anilingelb).

II. Der Farbstoff löst sich in Wasser, namentlich kochendem, reichlich auf. Konzentrierte Schwefelsäure löst ohne intensive Färbung.

a) Natronlauge bewirkt keine Fällung.

Saure Farbstoffe.

1. Grüngelbe Lösung, sehr bitter schmeckend. Alkalien färben dunkelgelb. Säuren lassen unverändert . **Pikrinsäure.**

2. Lösung goldgelb. Säuren bewirken einen weisslichen Niederschlag . . . . **Martiusgelb.**

3. Lösung goldgelb, durch Säuren nicht fällbar. Chlorkalium bewirkt eine aus feinen Nadeln bestehende Krystallisation . . . . , . . **Säurenaphtolgelb.**

4. Die Lösung ist braungelb und besitzt prachtvoll grüne Fluoreszenz, welche auf Säurezusatz verschwindet, unter gleichzeitiger Fällung . . . **Fluoresceïn** (Uranin).
Eine Unterscheidung dieser beiden Farbstoffe gelingt nur durch genauere Untersuchung der abgeschiedenen Farbstoffsäuren. **Benzylfluoresceïn** (Chrysolin).

5. Die Lösung ist goldgelb, nicht durch Säuren fällbar. Sie wird weder durch Zinkstaub und Ammoniak, noch durch Zinnsalz und Salzsäure entfärbt . . . . **Chinolingelb.**

b) Natronlauge bewirkt eine Fällung.

Basische Farbstoffe.

1. Fällung durch Alkalien gelb, flockig, wird von Aether mit reingelber Farbe und prächtig grüner Fluoreszenz aufgenommen. (Diese äusserst em-

pfindliche Aetherprobe gestattet das Phosphin auch in Gemischen wie z. B. Grenadine, Marron u. s. w. leicht und sicher nachzuweisen) . . . . . . **Phosphin.**

2. Fällung durch Alkalien milchweiss, wird von Aether farblos ohne jede Fluoreszenz aufgenommen. Die gelbe Lösung des Farbstoffes verliert beim Kochen mit Salzsäure mehr und mehr an Intensität und wird schliesslich farblos . . . . . . **Auramin.**

III. Der Farbstoff ist wasserlöslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist intensiv gefärbt.

Azofarbstoffe.

a) Natronlauge bewirkt Fällung.

1. Die Färbung auf Wolle ist gelb. Die wässerige Lösung des Farbstoffes erstarrt beim Erkalten zu einer blutrothen Gallerte. Lösung in Schwefelsäure braungelb . . . . **Chrysoidin.**

2. Die Färbung auf Wolle ist orangebraun. Die Lösung gelatiniert nicht beim Erkalten. Lösung in Schwefelsäure braun . . . . **Vesuvin, Bismarckbraun Phenylenbraun.**

b) Natronlauge bewirkt keine Fällung.

1. Lösung in Schwefelsäure gelb, beim Verdünnen lachsroth. Lösung in Wasser gelb . . . . . **Echtgelb.**

2. Lösung in Schwefelsäure gelb, beim Verdünnen karminroth. Lösung in Wasser gelb, krystallisiert beim Erkalten in goldglänzenden Blättchen. Verdünnte Säuren erzeugen einen schimmernden, rothvioletten Niederschlag . . . . **Methylorange Aethylorange.**

3. Lösung in Schwefelsäure violett, beim Verdünnen rothviolett, unter gleichzeitiger Bildung eines stahlgrauen Niederschlages. Lösung in Wasser gelb, beim Erkalten krystallisierend. Chlorcalcium und Chlorbarium fällen ganz unlösliche Niederschläge . . . . **Tropäolin, Diphenylamingelb.**

4. Lösung in Schwefelsäure blaugrün, beim Verdünnen violett mit stahlblauer Fällung. Lösung in Wasser gelb, beim Erkalten krystallisierend. Chlorcalcium fällt ein gelbes Salz, welches aus viel Wasser in flimmernden Blättchen krystallisiert . . . . . **Jaune N** (Poirrier).

5. Lösung in Schwefelsäure gelbgrün, beim Verdünnen violett mit grauem Niederschlag. Lösung in Wasser gelb, beim Erkalten krystallisierend. Chlorcalcium fällt orange, der Niederschlag wird beim Kochen roth und krystallinisch . . . . **Luteolin.**

6. Lösung in Schwefelsäure karminroth. Beim Verdünnnen gelb. Lösungen in Wasser gelb, oft trübe, wird beim Versetzen mit alkoholischer Natronlauge tief roth bis violett . . . . **Citronin** (Jaune indien, Curcumin.

7. Lösung in Schwefelsäure tieforange, beim Verdünnen kein Farbenwechsel. Wässerige Lösung orange, bei Zusatz von Chlorcalcium prächtige Krystallisation des Calciumsalzes in Blättern . . . . **Orange G.** (D. R.-P. 3229).

8. Lösung in Schwefelsäure braunorange, beim Verdünnen kein Farbenwechsel. Wässerige Lösung gelb. Zusatz von wenig Salzsäure bewirkt Krystallisation in gelben Blättchen, Zusatz von viel Salzsäure Ausscheidung der freien Säure in grauen Nadeln . . . . **Tropäolin O. (Chrysoin).**

9. Lösung in Schwefelsäure karminroth, beim Verdünnen orange. Wässerige Lösung rothorange. Chlorcalcium fällt das schöne rothe Calciumsalz, welches aus viel siedendem Wasser in Nadeln krystallisiert . . . . **Orange II.** (β-Naphtolorange, Mandarin).

10. Lösung in Schwefelsäure violett, beim Verdünnen orange. Lösung in Wasser rothorange, bei Zusatz von Natronlauge karminroth . . . . **Tropäolin O O O.** (Orange I).

C. Grüne Farbstoffe.

1. In Wasser leicht löslich mit olivebrauner Farbe. Auf Alkalizusatz erfolgt reichliche Lösung mit grasgrüner Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit schmutzig brauner Farbe . . . . **Coeruleïn.**

2. In Wasser leicht löslich mit schön grüner Farbe. Alkalien bewirken rosa oder graue Fällung, starke Säuren färben gelb . . . . **Viktoriagrün, Brillantgrün.**

3. In Wasser leicht löslich, mit schön blaugrüner Farbe. Säuren färben gelb, Alkalien entfärben ohne jede Spur einer Fällung. Eine gefärbte Probe wird beim Erhitzen über 100° violett. . . . . **Jod- und Methylgrün.**

4. In Wasser leicht mit verhältnissmässig schwacher grüner Färbung löslich. Säuren erhöhen zunächst die Intensität, bei grösserem Zusatz Gelbfärbung. Alkalien entfärben vollständig. Seide und geschwefelte Wolle färben sich nur im angesäuerten Bade (Methylgrün schon im neutralen), gefärbte Proben ertragen ohne Schaden ein kurzes Erhitzen auf 150° . . . . **Sulfosäure der Bittermandelölgrüne.** (Lichtgrün S, Säuregrün, Helvetiagrün).

D. Blaue Farbstoffe.

1. In Wasser ganz unlöslich, löst sich in Alkohol mit blauer Farbe von wechselnder Nüance. Salzsäure lässt unverändert, fällt aber mitunter mikroskopisch flimmernde, grüne Kryställchen. Natronlauge bewirkt braunrothe Färbung. Konzentrierte H_2SO_4 löst hellrothbraun . . . . **Rosanilin- und Diphenylaminblau.**

2. In Wasser unlöslich. Die alkalische Lösung wird durch Salzsäure roth gefärbt, Alkalien lassen unverändert . . **Indophenol.**

3. In kaltem Wasser unlöslich, in heissem mit veilchenblauer Farbe löslich. Salzsäure entfärbt die wässerige Lösung. Natronlauge bewirkt Bildung eines bronzierenden Niederschlages. Konzentrierte Schwefelsäure löst farblos, beim Erwärmen entweicht Jod. Beim Verdünnen mit Wasser farblos . . . . **Chinolinblau, Cyanin.**

4. In Wasser leicht löslich. Salzsäure fällt grünlich, Natronlauge bewirkt violettrothe Fällung. Zinkstaub reduziert, die Farbe kehrt bei Luftzutritt zurück. Zinkhaltig . . **Methylenblau.**

5. In Wasser ziemlich leicht löslich. Säuren färben gelbbraun, Alkalien fällen einen rothbraunen Niederschlag. . **Viktoriablau.**

6. In Wasser leicht löslich. Alkalien entfärben ziemlich vollständig. Wolle entzieht der alkalischen Lösung den Farbstoff und wird nach dem Waschen mit Wasser durch verdünnte Säuren tiefblau gefärbt . . . . **Alkaliblau** R — 6 B.

7. In Wasser leicht löslich. Wolle färbt sich erst in der angesäuerten Lösung. Die wässerige Lösung wird durch Alkalien nicht gefällt. Zinkstaub entfärbt dauernd . . . **Wasserblau** R — 6 B.

8. In Wasser leicht löslich. Färbt nur aus angesäuertem Bade. Zinkstaub und Ammoniak bilden eine Küpe d. h. die Farbe kehrt bei Luftzutritt wieder. Verdünnte Salpetersäure bewirkt beim Kochen dauernde Entfärbung . **Indigokarmin.**

9. In Wasser unlöslich, in Alkohol löslich. Alkalien färben die alkoholische Lösung braunroth bis violett. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit blauer Farbe . . . . . **Indulin** R — 6 B.

10. In Wasser löslich. Säuren bewirken blaue Fällung, Alkalien Roth- bis Violettfärbung. Zinkstaub und Ammoniak geben eine Küpe. Verdünnte Salpetersäure entfärbt selbst in der Wärme nicht . . . . **Wasserlösliche Induline.**

11. Das Handelsprodukt bildet eine graue Paste. Natronlauge bewirkt beim Zutritt der Luft sofortige Blaufärbung . . **Leukindophenol.**

12. Das Handelsprodukt bildet eine graue Paste, welche sich auf Zusatz von Natronlauge löst, ohne Blaubildung. Erst Zusatz von Traubenzucker und Kochen veranlasst die Abscheidung von Indigoblau in Krystallen . . . . . . **Orthonitrophenylpropiolsäure.**

E. Violette Farbstoffe.

1. In Wasser schwer löslich, löslich in Alkohol, Schwefelsäure löst zimmtbraun . . . . **Regina Purple** (Diphenylrosanilin)

2. In Wasser leicht löslich. Alkali fällt, Salzsäure färbt zunächst grün, dann gelb . . . . **Methylviolett** R — 6 B. **Hofmanns Violett.**

3. In Wasser nicht sehr leicht löslich; Alkalien bewirken violette Fällung. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit grauer Farbe. Beim Verdünnen wird die Lösung successive graugrün, himmelblau, blauviolett, rothviolett . . . **Mauveïn** (Perkin's Violett, Rosolane).

4. In Wasser löslich. Säuren fällen reinblau, Alkalien rothviolett. Mit Zinkstaub in saurer sowohl, wie ammoniakalischer Lösung ausgezeichnete Küpenbildung. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure smaragdgrün, beim Verdünnen himmelblau . . . . **Laut's Violett** (Thionin).

5. In Wasser erst beim Sieden löslich. Salzsäure färbt rein karminroth. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit blauer, beim Verdünnen rother Farbe . . . . **Gallocyanin.**

6. Löslich in Wasser mit rothvioletter Farbe. Auf Zusatz von Alkohol karminrothe Fluoreszenz. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit smaragdgrüner Farbe, beim Verdünnen wird die Flüssigkeit blau oder violett . . . . **Amethyst, Fuchsia, Giroflé.**

Alkaloide.

Mit diesem Namen bezeichnet man eine Anzahl basischer stickstoffhältiger Körper, welche in vielen Pflanzen vorkommen. Sie enthalten gewöhnlich ausser Stickstoff noch Kohlenstoff und Wasserstoff oder auch Sauerstoff.

Die Alkaloide geben sämmtlich mit Säuren Verbindungen und ihre Chlorwasserstoffsalze bilden mit Platinchlorid Doppelsalze, welche zumeist gut krystallisieren.

Sauerstofffreie Alkaloide.

Coniin (α-Propylpiperidin) $C_5 H_{10} N (C_3 H_7)$ findet sich im Schierling und kann künstlich aus Allylpyridin durch Erhitzen mit Alkohol und Natrium dargestellt werden; farblose, ölige, sehr giftige Flüssigkeit.

Nicotin $C_{10} H_{14} N_2$ (Hexahydrodipyridyl) findet sich im Tabaköl; es ist von durchdringendem Geruche, sehr giftig.

Sauerstoffhaltige Alkaloide.

Alkaloide des Opiums. Opium ist der eingetrocknete Milchsaft des Mohns, aus dessen Samenkapseln es bereitet wird. Das Opium des Handels bildet braune Massen von eigenthümlichem Geruche. Es enthält mehrere Alkaloide, von denen Morphin, Codeïn, Thebaïn, Papaverin, Narcotin und Narceïn die wichtigsten sind.

Morphin (Morphium) $C_{17} H_{19} NO_3 + H_2O$, $MG = 303$, wird aus Opium dargestellt, indem man dasselbe wiederholt mit Wasser auszieht. Aus der Lösung wird die Meconsäure mit Kaliumchlorid gefällt, filtriert und eingedampft, wobei sich Krystalle von Morphinhydrochlorid abscheiden, welche mit Ammoniak zersetzt werden. Morphin krystallisiert in kleinen rhombischen Krystallen, es ist in Wasser schwer (1 : 1000) löslich, leicht in Alkohol und nicht löslich in Aether. Die Salze des Morphins sind fast alle wasserlöslich und krystallisierbar. Eisenchlorid erzeugt selbst in sehr verdünnten Lösungen von Morphin eine tiefblaue Färbung.

Morphin reduziert viele Silbersalze in der Kälte. Es wurde als Sensibilisator für Bromsilberkollodiontrockenplatten verwendet (Bartholomew), auch das Acetat diente zu diesem Zwecke.

Nach Mercier[1]) wirkt sowohl Morphin als auch Codeïn (siehe unten), wenn man Bromsilberplatten in Lösungen dieser Alkaloide resp. der Sulfate ($2^1/_2$ resp. 1 %ig) badet und trocknen lässt, als Verzögerer bei der Entwicklung von mit solchen Platten hergestellten Bildern und es gelingt leichter Ueberexpositionen auszugleichen.

Methylmorphin (Codeïn) $C_{18} H_{21} NO_3 = C_{17} H_{17} NO(OH)(OCH_3)$, MG. = 299.

Wird aus der konzentrierten Mutterlauge des Morphins gewonnen, ist leichter löslich in Wasser als Morphin und bildet grosse, wasserhältige Krystalle, deren Lösung stark alkalisch reagiert. Codeïn löst sich leicht in Alkohol, Aether, Ammoniak und Benzol.

Es ist ein starkes Gift, wird nach H. W. Vogel[2]) als Sensibilisator für Trockenplatten verwendet. v. Hübl empfiehlt einen Zusatz zur Bromsilberkollodionemulsion, wodurch dieselbe rasch reift und empfindlich wird.

Behandelt man Morphin oder Codeïn bei 150° C. mit Salzsäure, so erhält man das Apomorphin $C_{17} H_{17} NO_2$, welches ein farbloses, in Wasser schwer, leicht in Alkohol lösliches Pulver darstellt, dessen Lösung beim Stehen an der Luft leicht Sauerstoff aufnimmt und sich dabei grau färbt. Das Apomorphin ist eine Entwicklersubstanz (Mercier), der jedoch keine praktische Bedeutung zukommt.

Von den übrigen Opiumalkaloiden findet das Narcotin $C_{22} H_{23} NO_7$, welches beim Behandeln des Opiums mit Wasser in den Rückständen zurückbleibt, nach Hübl[3]) vortheilhaft Verwendung zur Sensibilisierung von Bromsilberkollodion; es steigert bei mehrtägiger Einwirkung die Lichtempfindlichkeit der Emulsion auf das 2—3fache und vermittelt das Entstehen glasklarer brillanter Negative. Morphin beeinflusst nach Hübl (a. a. O.) günstig die Dichte des Negatives und steigert die Empfindlichkeit auf das Doppelte, Papaverin vermehrt die Dichte und hält klar ohne die Empfindlichkeit zu steigern.

Alkaloide der Strychnosarten. Strychnin $C_{21} H_{22} N_2 O_2$ bildet kleine rhombische Krystalle, welche sich nur wenig in Wasser lösen und ausserordentlich bitter schmecken. Strychnin ist eines der heftigsten Pflanzengifte, es lässt sich leicht nachweisen, indem selbst sehr geringe Mengen mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat behandelt, intensive Purpurfärbung der Lösung hervorbringen.

Brucin $C_{23} H_{26} N_2O_4 + 4 H_2O$ kommt neben Strychnin in den Krähenaugen vor; in der falschen Angosturarinde ist es allein enthalten.

In Alkohol und Wasser lösliche, kleine pulverige Krystalle; dient zum Nachweise von Spuren von Salpetersäure im Wasser.

Curarin $C_{19} H_{35} N$ im indianischen Pfeilgifte enthalten.

Alkaloide der Cinchonaarten. Die Rinde der Chinabäume enthält mehrere Alkaloide, von denen die wichtigsten das Chinin und das Cinchonin darstellen.

---

[1]) Bull. Soc. Photogr., September 1898.
[2]) Lehrb. d. Photogr., I. Theil, 4. Aufl., S. 188.
[3]) Hübl, die Kollodionemulsion 1894, Verl. von W. Knapp, Halle a. S., S. 36.

Chinin $C_{19}H_{20}N_2(OH)(OCH_3) + 3 H_2O$, MG. = 378.

Das schwefelsaure Salz wird im Grossen dargestellt und findet als Fiebermittel Verwendung. Alkalien fällen aus der Lösung desselben die Base, welche in 900 Thln. Wasser und in 2 Thln. Alkohol löslich ist. Auf Zusatz von Chlorwasser und überschüssigem Ammoniak erhält man eine grüne, mit Chlorwasser, gelbem Blutlaugensalz und Ammoniak eine tiefrothe Färbung. Chinin ist leicht in Chloroform, Benzol und Aether löslich. Die Chininsalze sind farblos, schmecken bitter, ihre Lösungen fluoreszieren blau und färben sich am Lichte gelb. Chinin wurde als Sensibilisator empfohlen, ferner als Zusatz zu Emulsionen, um dieselben vor Fäulnis zu schützen (Lagrange)[1]).

Aus Chininsulfat erhält man nach Edwin Ackermann[2]) durch Behandeln mit Zinkstaub und Wasser bei 100° C. im zugeschmolzenen Rohre während 10 Stunden eine Flüssigkeit von stark reduzierenden Eigenschaften, welche das latente photographische Bild klar und scharf hervorzurufen vermag.

Die Salze des Cinchonins $C_{19}H_{21}N_2(OH)$ gleichen denen des Chinin, sind aber leichter in Wasser und Alkohol löslich.

In den Solanumarten finden sich drei Alkaloide, das Atropin, Hyoscyamin und Hyoscin[3]), in den Cocablättern das medizinisch verwendete Cocaïn. Diese Körper haben in der Photographie keine Verwendung.

In den Calabarbohnen findet sich ein farbloses Alkaloid, das Physostigmin oder Eserin, dessen Lösung wie Mercier nachwies, entwickelnde Eigenschaften besitzt. Lösungen dieses Körpers, welche an der Luft oxydieren gelassen wurden, vermögen, wenn Bromsilberplatten damit gebadet und dann getrocknet werden, bei Ueberexposition in weiten Grenzen die Solarisation zu verhindern (Mercier).

Terpene, Kampher, Harze.

Die verschiedenen Nadelhölzer geben bei Verwundungen eine dickflüssige Masse ab, welche als Terpentin bekannt ist. Durch Destillation mit oder ohne Wasserdämpfe erhält man aus dem Terpentin das Terpentinöl, während ein gelbes bis braunes Harz, das „Kolophonium“, zurückbleibt.

Man unterscheidet im Handel mehrere Sorten von Terpentin je nach der Abstammung desselben. Der gemeine Terpentin stammt von der Schwarz- und Weissföhre, seltener von der Tanne und bildet eine graugelbe, trübe, dickflüssige Masse von eigenthümlichem Geruche und bitterem Geschmacke. Er giebt mit Terpentinöl entsprechend verdünnt, eine brauchbare Retouchieressenz, das „Mattoleïn“. Dasselbe dient dazu, die Firnissschichten lackierter Negative für Bleistiftretouche empfänglich zu machen. Nach Eder bereitet man ein sehr gutes Matto-

[1]) Photogr. Wochenbl., 1881, S. 213.

[2]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1895, S. 62.

[3]) Ein alkoholisches Extrakt von Datura Stramonium wurde von John Barlett als Sensibilisator für Bromsilbergelatinetrockenplatten empfohlen. Brit. Journ. Photogr. 1896, S. 692, was aber jedenfalls auf falscher Beobachtung oder Irrthum beruhen dürfte.

leïn durch Auflösen von 1 Thl. Damarharz in 5 Thln. gewöhnlichem Terpentinöl[1]). Auch als Zusatz bei Herstellung von Negativlacken findet Terpentin Anwendung.

Analog dem gemeinen Terpentin wird der von amerikanischen Nadelhölzern stammende amerikanische T., sowie der von der Strandkiefer (Pinus maritima) herrührende französische Terpentin verwendet.

Besonders geschätzt und zur Herstellung von Lacken vielfach benutzt, wird der venetianische Terpentin, welcher durch Anbohren des Lärchenbaumes (Pinus Larix L.) gewonnen wird. Derselbe ist gelb und klar, dünnflüssiger als der gemeine Terpentin und von angenehmem Geruche. Man erhält eine sehr gute Retouchieressenz, indem man 4 Thle. dieses Terpentins mit 2 Thnl. Kolophonium in 100 Thln. Terpentinöl löst. Wichtig für die Zwecke der Optik ist der Terpentin von Pinus balsamea L., der unter dem Namen „Canadabalsam" als goldgelbe bis blassgelbe, dicke klare Flüssigkeit in den Handel kommt. Derselbe ist in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht löslich und wird zum Kitten von Linsen photographischer Objektive, zum Aufkitten von Glasplättchen auf mikroskopische Präparate u. s. w. verwendet.

Aus dem Terpentin gewinnt man das Terpentinöl durch Destillation. Dieselbe wurde früher durch direktes Erhitzen des Terpentins in eisernen Destillierblasen bewerkstelligt; dabei wird ein saures, stark gefärbtes Destillat und ein ebenfalls stark gefärbtes Kolophonium erhalten. Aus diesem Grunde wird heute entweder ein Gemenge von Wasser und Terpentin der Destillation unterworfen, oder überhitzter Wasserdampf angewendet, wobei das Oel mit den Wasserdämpfen übergeht und im ersteren Falle ein fast weisser Rückstand: gekochter Terpentin, welcher bei gelindem Schmelzen das gelbe Kolophonium liefert, zurückbleibt, während im letztern Falle direkt Kolophonium restiert.

Die Reinigung des Terpentinöles wird im Fabrikbetriebe durch Destillieren mit gespanntem oder überhitztem Wasserdampf unter Zusatz von etwas Kalk durchgeführt.

Das Terpentinöl des Handels ist eine farblose bis gelbgefärbte Flüssigkeit, deren Siedepunkt, sowie Dichte und Drehungsvermögen mit der Art der Abstammung sehr variiert. Man unterscheidet je nach der Abstammung ebenfalls verschiedene Sorten desselben.

Das gewöhnliche Terpentinöl (in Oesterreich „Neustädter Terpentinöl" genannt), wird zumeist von Pinus Laricio, der gemeinen Schwarzföhre gewonnen und ist eine farblose, dünnflüssige, das Licht starkbrechende Flüssigkeit, welche bei ca. 176° C. siedet und eine Dichte = 0,86 zeigt, Das französische Terpentinöl ist zumeist farblos, es stammt von der Strandkiefer; das amerikanische T. von P. Strobus und P. Taeda herrührend, ist ebenfalls farblos. Das ungarische oder „polnische

---

[1]) Rezepte und Tabellen, III. Aufl. 1892, S. 17.

Terpentinöl" ist meist gelblich bis gelb gefärbt, besitzt einen scharfen Geruch und brenzlichen Geschmack, welche Eigenschaften an jene des durch Destillation der Schwellprodukte von Kienholz gewonnenen Kienöles erinnern.

Terpentinöl löst sich nur wenig in Wasser, kann jedoch mit Wasserdämpfen destilliert werden; in Alkohol ist es löslich, mit Aether und wasserfreiem Eisessig mischbar. Enthält die Essigsäure 1 % Wasser, so ist die Löslichkeit zwar eine geringere, aber noch eine ziemlich grosse, während Petroleum, welches zur Verfälschung von Terpentinöl verwendet wird, in solcher Essigsäure schwer löslich ist. (R. Gaillard und Dunwody)[1]). Chlor, Brom und Jod wirken heftig auf Terpentinöl ein, Salpetersäure oxydiert es zu Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Terebinsäure, Terephtalsäure u. s. w. Es gelingt daher leicht Verfälschungen mit Petroleum nachzuweisen, indem man 100 ccm des fraglichen Oeles mit 400 ccm Salpetersäure unter Abkühlung oxydiert, dann mit Wasser wäscht, wobei etwa vorhandenes Petroleum zurückbleibt[2]).

Das Terpentinöl findet Anwendung als Lösungsmittel für Asphalt (Asphaltlack) und andre Harze, sowie für Oele und Fette. Nicht belichteter Asphalt ist in Terpentinöl leicht löslich, belichteter Asphalt dagegen schwer- oder unlöslich. Dies ist inbesonders beim Asphalt-γ-Harze (siehe S. 224) der Fall. Man verwendet daher Terpentinöl zur Entwicklung von Asphaltkopien. Die verschiedenen Sorten von Terpentinöl verhalten sich hierbei verschieden, am leichtesten löst sogenanntes ungarisches oder russisches Terpentinöl. — Man benutzt solches Oel daher als Beschleuniger bei der Entwicklung von Asphaltbildern, welche mittels sulfuriertem Asphalt (siehe S. 225), hergestellt wurden.

Dünne Asphaltschichten, welche im Lichte in Terpentinöl unlöslich geworden sind, werden, wenn man dieselben mit Kolophoniumstaub einstäubt und dann die Staubkörnchen durch Erwärmen der Platte anschmilzt an allen jenen Stellen, wo ein Korn angeschmolzen wurde, in Terpentinöl löslich. Guillaume Petit[3]) verwendet dieses Verhalten der Asphaltschichten zur Herstellung des Kornes bei einer von ihn angegebenen Methode der Heliogravure.

Für die Zwecke der Lithographie wird Terpentinöl zum Abwaschen des Bildes verwendet, es darf, wenn es für diesen Zweck brauchbar sein soll, beim Schütteln mit Wasser dieses nicht sauer machen (Prüfung mit blauem Lakmuspapier). Terpentinöl wirkt nach Wolf und Lenhard im Hydrochinonentwickler als beschleunigendes Mittel[4]).

Terpentinöl wird vielfach mit sogenannten Terpentinersatz (Patentterpentinöl[5]), siehe S. 223) verfälscht.

Zur Prüfung des Terpentinöles auf solche Verfälschungen können die oben angeführten Reaktionen zur Erkennung eines Zusatzes von Petroleum verwendet werden. F. Evers empfiehlt 1 ccm des fraglichen

[1]) Amer. Journ. of Pharm. 1890.
[2]) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm., 28. S. 180—181.
[3]) Eders Jahrb. f. 1891, S. 562, aus Photogr. News 1890.
[4]) Photogr. Corresp. 1891, S. 600.
[5]) Es sind dies Destillationsprodukte, welche beim Raffinieren des Rohpetroleums erhalten werden.

Oeles mit 10 ccm Bromwasser umzuschütteln; tritt keine Entfärbung ein, so liegt reines Patentterpentinöl vor; tritt Entfärbung ein, so versetzt man mit weiteren 45 ccm Bromwasser und schüttelt 1 Minute. Völlige Entfärbung deutet auf reines Terpentinöl.

Terpentinöl geht im Sonnenlichte in eine krystallisierte Substanz $C_{10}H_{18}O_2$ über (Sobrero, 1851), welche von Armstrong (1890) als „Sobrerol" bezeichnet wurde[1]); dieselbe entsteht nur aus den eigentlichen Terpenen, nicht aus Citrenen (siehe unten).

Die in der Natur vorfindlichen Terpentinöle und ätherischen Oele enthalten gewisse Kohlenwasserstoffe oder deren Derivate von denen folgende hier erwähnt werden sollen:

Pinen $C_{10}H_{16}$ bildet den Hauptbestandtheil des Terpentinöles. Es existiert in zwei isomeren Modifikationen, von denen die eine die Polarisationsebene nach rechts (Rechtspinen, Australen), die andere nach links (Linkspinen Terebenten) dreht und welche sich in den verschiedenen Terpentinölen finden. Von den Verbindungen des Pinens ist das Pinenoxyd (Pinol) $C_{10}H_{16}O$ mit Kampher isomer. Das Pinylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, welches eine krystallinische, dem Kampher ähnlich riechende Masse darstellt, geht beim Erhitzen mit weingeistigem Kali in Bornylen oder Camphen $C_{10}H_{16}O$, eine krystallinische Masse, über, welche mit Salzsäure Bornylchlorid $G_{10}H_{18}Cl$ giebt.

Bornylalkohol $C_{10}H_{17}OH$ bildet den Borneocampher (Borneol) und findet sich in der Natur in den Markhöhlen von Dryobalanops Camphora; er kann künstlich durch Einwirkung von Natrium auf eine alkoholische Lösung von gewöhnlichem Kampher gewonnen werden. Japankampher, gewöhnlicher Kampher $C_{10}H_{16}O$ findet sich in dem chinesischen Kampherbaume (Laurus Camphora) neben Linkspinen und Dipenten. Zähe farblose durchscheinende Masse, schmilzt bei 175° C. und siedet bei 204° C. Kampher löst sich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, Chloroform, fetten Oelen, konzentrierter Schwefelsäure u. s. w. Er verdampft mit Wasserdämpfen; Salpetersäure oxydiert ihn zu Kamphersäure $C_8H_{14}(COOH)_2$.

Kampher erhöht die Löslichkeit des Quecksilberchlorides in Alkohol; er wird als Zusatz zu Negativlacken und bei Herstellung von Celluloid (siehe S. 299) verwendet.

Limonen $C_{10}H_{16}$ bildet einen Bestandtheil des Citronen-, Orangen- und Bergamottenöles, auch im Fichtennadelöl ist Limonen enthalten. Mit Brom giebt es ein Tetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$.

Der Carvol $C_{10}H_{14}O$ kommt im Kümmel-, Fenchel- und Dillöl vor.

Dipenten $C_{10}H_{16}$ kann aus Pinen und Limonen durch mehrstündiges Erhitzen auf 250—270° C. erhalten werden. Terpin (Dipentenylenglycoll) $C_{10}H_{18}(HO)_2 + H_2O$ entsteht, wenn man ein Gemenge von Terpentinöl, Salpetersäure und Spiritus (verdünnt) sich selbst überlässt. Das Dipentenylenoxyd (Cineol, Eucalyptol) $C_{10}H_{18}O$ findet sich im Wurmsamenöl, ferner in geringerer Menge in Eucalyptusöl, Rosmarinöl und Cajeputöl.

---

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1891, S. 419.

Dipentenylenchlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$ entsteht aus Terpentinöl und rauchender Salzsäure, desgleichen aus Limonen und Dipenten bei Einwirkung von mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig.

Terpineol $C_{10}H_{17}OH$ entsteht, wenn Terpinhydrat mit verdünnter Phosphorsäure zum Sieden erhitzt wird und ist im Ceylon-Cardamonöl enthalten.

Sylvestren $C_{10}H_{16}$ ist neben Australen und Dipenten im russischen Terpentinöle enthalten.

Terpinolen $C_{10}H_{16}$ entsteht neben Pinen und Terpineol beim Kochen von Terpin mit verdünnter Salpetersäure.

Terpinen $C_{10}H_{16}$ entsteht bei Behandlung von Pinen mit konzentrierter Schwefelsäure und ist im Cardamonöl enthalten. Phellandren $C_{10}H_{16}$ findet sich im Oele des Wasserfenchels und des bitteren Fenchels.

Menthol (Menthylalkohol) $C_{10}H_{19}OH$ ist der feste Bestandtheil des Pfeffermünzöles. Es giebt, mit Zinkchlorid erhitzt, Menthen $C_{10}H_{18}$ und mit Salzsäure Menthylchlorid $C_{10}H_{19}Cl$. Menthol wird von Chromsäure zu Menthon $C_{10}H_{18}O$ oxydiert, welches zum Menthol im selben Verhältnisse wie Kampher zu Borneol steht.

Von den in der Natur vorfindlichen, sogenannten ätherischen Oelen, findet das Lavendelöl und das Citronenöl Verwendung zu photographischen Zwecken.

Das Lavendelöl ist das ätherische Oel der Lavendelblätter; es ist fast farblos oder schwach gelblich gefärbt, von angenehmem Geruche und wird als Zusatz zur Asphaltpräparation in der Zinkographie, ferner bei Herstellung von Negativlack (für Kollodionnegative), als die Lackschichte klar haltender Zusatz, verwendet. Das Citronenöl, aus den Schalen der Citronen bereitet, dient ebenfalls zu ersterem Zwecke.

Die meisten flüchtigen Oele verwandeln sich durch Sauerstoffaufnahme beim Stehen an der Luft in mehr oder weniger feste Verbindungen: Harze; Gemenge von flüchtigen Oelen und Harzen nennt man Balsame. (Siehe Terpentin.) Einige Harze finden Verwendung zur Herstellung von Lacken und Firnissen für photographische Zwecke und es sollen jene Harze, welche eine derartige Anwendung finden, hier kurz besprochen werden.

Kolophonium ist der geschmolzene Rückstand, welcher bei der Destillation von Terpentin zurückbleibt. Das Kolophonium des Handels ist je nach der Art der Bereitung braunschwarz bis licht citronengelb gefärbt, von glasigem Bruche, durchsichtig bis durchscheinend und von angenehmem, harzigem Geruche. Das Kolophonium löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

Das Kolophonium besteht zum grössten Theile aus sogenannten Harzsäuren (Abietinsäure resp. deren Anhydrid und Pimarsäure). Es lässt sich daher mit Alkalien (ätzenden, sowie kohlensauren) in die Salze dieser Säuren überführen, welche mit Wasser schäumen und in mancher Beziehung den fettsauren Alkalisalzen (Seifen), ähnlich sind, weshalb man von Harzseifen spricht.

Die Harzseifen der dunklen Kolophoniumsorten nehmen im Lichte eine braune Farbe an; dies ist bei gewissen lichten Sorten von Kolophonium nur in sehr geringem Masse der Fall. E. Valenta verwendet deshalb eine mittels lichtem französischen Kolophonium und Ammoniak hergestellte Harzseife zur Herstellung der Harz-Gelatine-Emulsion, welche zur Präparation des Harzemulsionspapieres dient.

Dieses Kopierpapier wird in folgender Weise hergestellt: 3—4 g französisches Kolophonium werden mit Wasser in einer Porzellanschale erhitzt, dann wird solange Ammoniak zugegeben bis eine klare Seifenlösung resultiert. Zu dieser setzt man 3—4 ccm in Wasser gequollene Gelatine und 10 ccm Salmiak in Wasser gelöst und füllt auf 1 Liter mit weichem Wasser auf, neutralisiert vorsichtig mit verdünnter Salzsäure und setzt endlich bis zur stark sauren Reaktion eine Citronensäurelösung zu. Das zu präparierende Rohpapier (Rives), wird auf dieser Lösung schwimmen gelassen (3 Minuten) und getrocknet. Gesilbert wird mit 10—12%iger Silbernitratlösung, dann getrocknet, mit Ammoniak geräuchert und kopiert. Getont werden die Kopien in kombiniertem Gold-Platintonbade (siehe S. 220).

W. Clasen in Petersburg[1]) verwendet einen Untergrund von Harzseife bei der Präparation von Lichtdruckplatten, wodurch eine sehr gute Kornbildung erzielt werden soll; der Genannte hat auf die Verwendung von Harzseife zum obigen Zwecke ein Patent (D. R.-P. 83082, Kl. 57) genommen.

Wird Kolophonium bei Luftabschluss der Destillation unterworfen, so zersetzt es sich und es geht zunächst Wasser, welches Essigsäure enthält, dann rohes Pinolin (leichtes Harzöl) und endlich schweres blaues Harzöl über. Im Destillationskessel hinterbleibt ein pechiger Rückstand oder, wenn die Temperatur eine genügend hohe war, Kohle zurück.

Das leichte Harzöl giebt gereinigt ein Produkt, welches als Terpentinersatz verwendet wird. Das schwere Harzöl dient zur Herstellung von Harzölfirnissen (E. Pietzker), als Schmiermittel (Codeöl), zur Verfälschung von Mineralölen, von Leinölfirnissen (siehe S. 251) u. s. w.

Das Kolophonium geht beim Schmelzen mit Schwefel unter Schwefelwasserstoffentwicklung in eine schwarze asphaltartige Masse über, welche wie dieser lichtempfindlich ist (Valenta)[2]). Es gelingt nach Versuchen des Verfassers, aus Kolophonium, wenn man dasselbe in wenig Benzol löst und Schwefel zusetzt, durch genügend langes Erhitzen am Rückflusskühler Produkte zu erhalten, welche dem syrischen Asphalt an Lichtempfindlichkeit nicht nachstehen und sich in derselben Weise wie dieser zur Herstellung von Strichreproduktionen auf Zink verwenden lassen.

Das Kolophonium dient in der Zinkographie in Form eines feinen Pulvers zum Einstäuben der mit fetter Farbe eingewalzten Ätzstufen. Dieselben werden darnach erhitzt, das anklebende Harz wird zum Schmelzen gebracht und umhüllt die Druckstellen schützend, so dass die Aetzflüssigkeit zu denselben keinen Zutritt hat.

Benzoeharz stammt von Styrax Benzoin (Benzoin officinale). Man unterscheidet verschiedene Sorten, welche sich alle durch einen angenehmen Geruch und dadurch, dass sie Benzoesäure und Zimmtsäure oder beide zugleich enthalten, auszeichnen. Die am häufigsten verwendete „Mandelbenzoe" bildet braune bröckliche Stücke, welche lichte mandelförmige Einschlüsse erkennen lassen.

---

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1896, S. 535.

[2]) Photogr. Corresp. 1891, S. 314.

Benzoeharz wurde zur Präparation von Harzpapier von Bertrand[1]) empfohlen. Glover[2]) und später Cooper[3]) benutzten zu diesem Zwecke Gemische von Weihrauch und Mastix.

Bernstein (Amber) ist ein fossiles Harz, welches in Klumpen oder Körnern in der Natur vorkommt. Die Farbe des Bernsteins ist gelb bis braungelb, die Stücke sind durchsichtig bis undurchsichtig. Der Bernstein ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln für Harze zumeist schwer löslich. Um ihn zur Fabrikation der „fetten Bernsteinlacke" brauchbar zu machen, erhitzt man ihn bis zu einer gewissen Temperatur, wobei eine gelbbraune Masse (Bernsteinkolophonium) erzielt wird, welche sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln für Harze leicht auflösen lässt. Bernsteinabfälle im fein gepulverten Zustande dienen zur Bereitung eines Negativlackes:

Man digeriert zum Zwecke der Herstellung desselben 50 g Bernstein und 100 g Sandarak mit 1000 ccm Alkohol, welchem 1 g Ricinusöl zugesetzt wurde, längere Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler und filtriert den so hergestellten Negativlack. (S. auch Kopale.)

Damarharz ist das Harz der in Ostindien heimischen Damara orientalis *(Blume)*. Es bildet unregelmässige birnförmige Stücke von glasigem Bruche und weingelber bis blassgelber Farbe. Das Damarharz besteht der Hauptsache nach aus Damaryl und Damarylsäure; es erweicht bei 75° C. und schmilzt vollkommen über 150° C.; es ist in Terpentinöl vollkommen, in Alkohol und Aether nicht völlig löslich und dient zu Herstellung verschiedener Lacke und Firnisse.

Gemäldefirniss: Damarharz in Terpentinöl, Lack für Papierbilder: Damar in Aceton gelöst (siehe unten)[4]), Firnisse für Diapositive: Damar (15 Thle.) in Benzol (100 Thln.) gelöst[5]), Mattoleïn (Retouchieressenz):

1.	Damarharz	1 Thl.
	Terpentinöl	5 „
2.	Damarharz	10 g
	rektifiziertes Terpentinöl	75 „
	Benzin	75 „
	Lavendelöl	50 Tr.[6])

Benzol-Kaltlack für Negative: Benzol 90 ccm, Alkohol 10 ccm, Damarharz 8 g (Valenta)[7]).

Brannt empfiehlt einen Damarlack zum Schutze von Photographien, Plänen, Zeichnungen, Drucken u. s. w. Derselbe besteht aus 40 Thln. Damarharz und 160 Thln. Aceton und wird mittels Pinsel auf das betreffende Bild in mehreren Anstrichen aufgetragen. Er trocknet sehr rasch und ist sehr elastisch.

Drachenblut stammt von den Früchten von Calvamus Draco, Daemonorops Draco *(Mart.)* u. s. w. Man unterscheidet amerikanisches, westindisches und kanarisches Drachenblutharz. Es kommt in Stangen oder Kuchen in den Handel und besitzt eine dunkelbraunrothe Farbe und einen rothen Strich. Es ist undurchsichtig und spröde und löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform u. a. Lösungsmitteln für Harze.

---

[1]) Photogr. Arch. 1863, S. 66.
[2]) Ebendas., S. 90.
[3]) Abney, Instr. of Photogr. 1884, S. 209.
[4]) The Photogramm 1895, S. 281.
[5]) Photogr. Rundsch. 1896, S. 25.
[6]) Fortschritte und Neuerungen in der Herstellung photographischer Präparate von Eder und Valenta, Chemische Industrie 1892.
[7]) Photogr. Corresp. 1893, S. 222.

Das feingepulverte Harz bildet ein rothes Pulver, welches bei etwas höherer Temperatur als Kolophonium schmilzt und geschmolzen den verdünnten Säuren und Aetzmitteln gut widersteht. Es wird deshalb zur Herstellung von Deckfirnissen für die Zinkographie, sowie an Stelle von Kolophonium zum Einstäuben der mit fetter Farbe eingewalzten Zinkätzungen, um die Zeichnung vor weiterer Einwirkung des Aetzmittels zu schützen, benutzt. Pope verwendet zu diesem Zwecke ein Gemenge von Asphalt (2), Kolophonium (2) und Drachenblutharz (1 Thl.).[1]) Die Amerikaner verwenden besonders für Autotypieätzungen reines Drachenblutharzpulver.

Elemiharz stammt von verschiedenen in Brasilien, Westindien u. a. O. heimischen Burseraceen. Man unterscheidet im Handel hartes und weiches Elemiharz. Das weiche Elemi ist von salben- bis wachsartiger Konsistenz, terpentinartigem Geruche und gelber Farbe. An der Luft verdampft allmählich das ätherische Oel (Elemiöl) und es hinterbleibt eine fast weisse starre Masse, welche vorzugsweise Amyrin und ein amorphes Harz enthält. Das Elemiharz ist leichtlöslich in Alkohol, es dient bei Herstellung von Firnissen und Lacken, um selbe geschmeidiger zu machen. Ferner als Zusatz zu gewissen lithographischen Umdruckfarben, namentlich für Zwecke der Glasätzung (Kampmann). Näheres über Elemi siehe E. Valenta in Eders Jahrbuch f. Photogr. f. 1890, S. 209—214.

A. Salomons[2]) Glanzwachs für Photographien besteht aus Wachs (100), Elemi (2), Benzol (40), Lavendelöl (60), Spicköl (3 Thle.). — Wothly[3]) verwendet zum gleichen Zwecke ein Gemisch von Wachs (90), Elemi (30), Lavendelöl (bis zur Syrupkonsistenz) und alkoholische Schellacklösung (2 Thle.).

Kopale. Dieser Name umfasst eine grosse Gruppe von zum Theile halbfossilen Harzen, welche letztere sich durch grosse Härte und Schwerlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln für Harze auszeichnen. Die verschiedenen Kopale (Manilla-Kopal, Zanzibar-Kopal, Kauri-Kopal, Angola-Kopal u. s. w.), lassen sich in zwei Gruppen: „harte und weiche Kopale" eintheilen und werden zur Herstellung von verschiedenen Lacken und Firnissen verwendet.

Man erhält einen sehr harten Negativkaltlack, wenn man 30 g Angolakopal und 5 g Bernsteinabfall pulverisiert und das Gemenge mit einer Mischung, bestehend aus: Aether 300 g, Aceton 200 g und Chloroform 10 g, versetzt.

Die Harze werden entweder durch langes Stehenlassen mit dem Lösungsmittel und zeitweiliges Umschütteln zur theilweisen Lösung gebracht oder, was einfacher ist, man digeriert das Gemenge 1—2 Stunden mit dem Lösungsmittel am Rückflusskühler. Dabei löst sich ein Theil der Harze auf und es entsteht eine klare, gelbe Flüssigkeit, welche, auf Glas gegossen, eine rasch erhärtende, klare, feste Schicht bildet, welche gut Bleistiftretouche annimmt (E. Valenta)[4]).

Mastix ist das Harz von Pistacia lentiscus L. Die beste Sorte von Mastix bildet kleine, thränenförmige, klare, durchsichtige, blassgelbe Körner von angenehmem, balsamischen Geruche, welche sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Amylalkohol, etwas schwerer in Benzin, Petroleumäther und Aceton lösen[5]). Spez. Gew. = 1,128 bei 15°C. Mastix

[1]) Fleck empfiehlt ausserdem einen Zusatz von Wachs.
[2]) Pizzighelli, Photogr. f. Amateure 1886, S. 357.
[3]) Haugks Repetitorium der Photographie 1875, S. 125.
[4]) Photogr. Correspond. 1893, S. 221.
[5]) Valenta, Tabelle über Harze, Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1889.

erweicht bei 100° C. und wird bei 183° C. dünnflüssig. Beim Kauen wird er teigig und schmeckt aromatisch. Mastix dient als Zusatz bei Herstellung von Negativwarmlack und zur Herstellung von Mastixdecklack.

Mastixdecklack für Autotypie wird erhalten, wenn man in 380 Thln. Chloroform, 70 Thln. Benzol und 36 Thln. Alkohol, 3 Thle. Mastix und 4 Thle. Methylviolett auflöst.

Sandarak (Sandarach) stammt von Thuja articulata und besteht aus blassgelben, durchsichtigen, glasglänzenden Tropfen, welche äusserlich mit weissem Staube bedeckt erscheinen. Das Sandarakharz ist sehr spröde, Spez. Gew. = 1,07 — 1,09, Schmp. 150° C. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, Terpentinöl, zum Theil in Chloroform und Benzol. Sandarak dient als Zusatz zum Negativwarmlack, zur Herstellung von Negativkaltlack und von Mattlacken. (Siehe E. Valentas Benzolkaltlack und A. Lainers Mattlack, S. 309 dieses Buches.)

Sandarakharz wurde ferner zur Präparation von japanischem Papier für Kopierzwecke empfohlen[1]).

Zu diesem Zwecke wird eine Lösung von Gelatine (24), Chlorammonium (5) in Wasser (480) mit einer 10 %igen alkoholischen Sandaraklösung (120 Thle.) vermischt und damit das Papier geleimt und vor dem Gebrauch auf einem 10 %igen Silberbade sensibilisiert.

Schellack, (Gummilack) entsteht durch den Stich der Lackschildlaus (Coccus laccae) an den Zweigen einiger in Ostindien heimischer Bäume (Ficus religiosa, Croton lacciferus u. A.). Das rohe Produkt (Stangenlack) besteht aus den Zweigen mit der einige Millimeter dicken Lackschicht, welche eine dunkelbraunrothe, am Rande durchscheinende Masse bildet. Der von den Zweigen befreite Gummilack heisst Körnerlack. Wenn man den Körnerlack schmilzt, erhält man Klumpen- oder Blocklack. Der eigentliche Schellack oder Tafellack bildet dünne orangegelbe bis braune Blätter. Durch Behandeln von Schellacklösungen mit Chlorkalk, schwefeliger Säure u. dgl. erhält man den gebleichten Schellack, welcher in Form von weissen, seideglänzenden Strängen in den Handel gelangt.

Schellack löst sich in Alkalien, in Boraxlösung und in Alkohol ziemlich leicht auf. Er wird zur Herstellung von verschiedenen Lacken und Firnissen für photographische Zwecke und für die Zwecke der Reproduktionstechniken verwendet.

Lösungen von gebleichtem Schellack in Boraxlösung finden als Firniss für Negative (insbesonders für Films geeignet) und als Glanzlack für Lichtdrucke Verwendung.

Einen sehr guten Negativwarmlack, welcher die Eigenschaft besitzt, rasch zu trocknen und eine Schicht zu liefern, welche sehr gut Retouche annimmt, wird nach folgender Vorschrift[2]) hergestellt:

grob gepulverter gebleichter Schellack . .	400 g
Sandarak	100 „
Mastix	10 „
Damarharz	10 „
Ricinusöl	5 Tropfen
höchst rektifizierter Alkohol (95 bis 96 %ig)	2 Liter.

---

[1]) Photo-Gazette 1897, S. 196.

[2]) Eder, Rezepte und Tabellen, III. Aufl., S. 16.

Der Lack wird nach erfolgter Lösung durch Papier filtriert und durch ruhiges Stehen abgeklärt.

Zum Zwecke des Lackierens von Gelatineplatten verdünnt man den Lack mit ungefähr dem gleichen Theile Alkohol. Für Kollodionmatrizen ist der Lack unverdünnt zu verwenden.

Zur Darstellung von Glanzlack (Schwimmlack) für die Zwecke des Lichtdruckes (Glanzlichtdrucke) löst man 40 g Borax und 100 g gebleichten, grob zerstossenen Schellack in 500 ccm Wasser auf[1]), was bei gewöhnlicher Temperatur in längerer Zeit erfolgt oder durch Erwärmen beschleunigt werden kann. Es kann auch etwas Spiritus (z. B.: 100 ccm) zugesetzt werden, um den Lack klarer zu machen. Der Lack wird filtriert, in eine flache Schale gegossen. Der Druck auf Kreidepapier wird auf der Oberfläche schwimmen gelassen, worauf man ihn an einem warmen Orte zum Trocknen aufhängt.

Eine andere Vorschrift zur Herstellung von Lichtdruckglanzlack lautet: Schellack (25), Alkohol (85), Ammoniak (65), Wasser kochend (125), Glycerin (6) und Dextrin (0,25 Thle.). (A. Berold, Photogr. Wochenbl. 1897, S. 236.)

Schellack in ammoniakalischer Lösung wurde von Hübl zur Präparation seines Harz-Arrowrootpapieres empfohlen[2]).

Schellackboraxlösungen finden ferner Anwendung zur Herstellung von Autographien mit fettfreier Tinte.

E. Meyer[3]) stellt lithographische Abzüge dadurch her, dass er an Stelle der lithographischen Tinte eine Boraxschellaklösung benutzt und den zur Uebertragung nothwendigen Fettzusatz erst nachträglich dadurch aufbringt, dass nach dem Feuchten mit Gummiwasser oder dergl. mit verdünnter, fetthaltiger Umdruckfarbe eingeschwärzt wird.

Guttapercha ist der eingetrocknete Milchsaft von Isonandra Gutta *(Hook)*. Im reinen Zustande stellt dieselbe eine bräunliche, fast weisse, in dünnen Schichten durchscheinende, lederartige, biegsame Masse dar. Guttapercha ist in Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich. Im Terpentinöl, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Steinkohlentheeröl löst sich die Guttapercha auf. Bei 70—80° C. wird sie weich, knetbar, nach dem Erkalten wieder fest. Wird zur Herstellung von Treibriemen, Gefässen, Isolierungen für elektrische Leitungen und zur Abformung von Holzschnitten behufs Herstellung von Druckclicheés verwendet.

Ein ähnlicher Körper ist die von Sapota muelleri (*Blume*) stammende Balata.

Kautschuk (Federharz, Gummielasticum, India rubber) $(C_{10}H_{16})_x$ ist der eingetrocknete Milchsaft von verschiedenen tropischen Euphorbiaceen, Apocyneen u. A. Im reinen Zustande bildet er eine fast weisse, durchscheinende Masse, welche bei gewöhnlicher Temperatur sehr elastisch ist. Der Kautschuk ist unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Terpentinöl, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und schwer löslich in fetten Oelen; Aether löst Kautschuk nicht, wohl aber löst ihn ein Gemisch von Aether und Oelsäure. In Chloroform gequollener Kautschuk löst sich in Benzin. Der Kautschuk geht mit

[1]) Eder, Recepte u. Tabellen 4. Aufl., S. 54.
[2]) Eder, Recepte u. Tabellen 4. Aufl., S. 45.
[3]) Eder, Jahrb. f. Photogr. f. 1898, S. 459.

Schwefel bei höherer Temperatur Verbindungen ein und behält dann seine Elastizität selbst bei starkem Abkühlen (Vulkanisierter Kautschuk).

Durch Inkorporierung grosser Mengen von Schwefel (30—60 %) bei Temperaturen von 140—160 °C., welche längere Zeit einwirken, wird der Kautschuk in eine hornartige, zähe Masse „Ebonit" verwandelt, welche ein vorzügliches Isolierungsmittel für elektrische Leitungen darstellt und zur Fabrikation von verschiedenen Gegenständen, welche der Photograph benöthigt (Entwicklungstassen, Mensuren, Spatel, Platten zum Aufquetschen von Aristoglanzdrucken u. dgl.) Verwendung findet.

Kautschuklösungen, durch Quellenlassen von Kautschuk in Chloroform und Auflösen des gequollenen Kautschuks in Benzin hergestellt, werden als Unterguss für Kollodionplatten, zum Rändern von solchen Platten, als Ueberzug für Silberkopien, zur Präparation von Papier im Pigmentprozesse (Uebertragung des Bildes), zur Glaspräparation für Diapositive u. s. w. verwendet. Im nassen Verfahren benutzt man, um ein besseres Haften der Schichte am Glase zu erzielen, einen Unterguss mit einer Lösung aus 1 Thl. Kautschuk in 20 Thln. Chloroform, welche mit 200 bis 300 Thln. Benzin verdünnt wurde.[1])

Glucoside.

Mit diesem Namen bezeichnet man eine Reihe von Pflanzenstoffen, welche durch Alkalien oder Säuren (oder auch durch Enzyme) unter Abspaltung von Zucker (Glucose) gespalten werden, dem zufolge als ätherartige Abkömmlinge der betreffenden Zuckerarten aufzufassen wären.

Hierher gehört das Amygdalin, welches sich in den bitteren Mandeln, im Kirschlorbeer u. s. w. findet und durch Verseifung oder unter dem Einflusse von Emulsin (ein gleichfalls in den bitteren Mandeln enthaltenes Enzym) in Bittermandelöl, Dextrose und Blausäure gespalten wird, ferner das Salicin, Aesculin (in der Rosskastanienrinde), Saponin (in der Seifenwurzel), Digitalin (in Digitalis), Quercitrin (in der Rinde von Quercus tinctoria), Coniferin (in den Nadeln der Coniferen) Arbutin (in den Blättern der Bärentraube) u. A.

Pflanzenstoffe unbekannter Konstitution.

Zu dieser Gruppe gehören Aloin (in der Aloe), Cantharidin (in den spanischen Fliegen), Pikrotoxin (in den Kokkelskörnern), Santonin (im Wurmsamen), ferner mehrere Pflanzenfarbstoffe: Brasilin $C_{16}H_{14}O_5$, welches den rothen Farbstoff des Brasilholzes bildet und wahrscheinlich ein Resorcinderivat darstellt. (Siehe S. 363).

Curcumin $C_5H_{10}O_3$ ist der gelbe Farbstoff der Curcumawurzel; es wird durch Alkalien braunroth gefärbt (Curcumareagenzpapier). Das Curcumin bildet ein gelbes in Alkohol und Aether lösliches Pulver, dessen alkoholische Lösung grün fluoresziert. Es wurde als Präservativ im Kollodiontrockenprozesse benutzt.

Carminsäure, $C_{17}H_{18}O_{10}$ ist der färbende Bestandtheil der Cochenille und bildet eine rothe amorphe Masse. Der Thonerdelack kommt

[1]) Eder, Handb. d. Photogr. II. Thl. 1897, S. 226.

als feuriges, rothes Pulver unter dem Namen Carmin in den Handel und dient als Maler- und Druckfarbe. Carmin wird als Deckfarbe zum Retouchieren von Negativen häufig angewendet.

Chlorophyll (Blattgrün) ist der grüne Farbstoff der Pflanzen. Man stellt es am besten aus Spinat- oder Epheublättern her, indem man dieselben mit heissem Alkohol auszieht und die Lösung filtriert, worauf sich beim Erkalten rohes Chlorophyll abscheidet.

Der Niederschlag wird gereinigt, indem man ihn mit Alkohol und Natriumcarbonat behandelt, in die Lösung Kohlendioxyd einleitet, den entstandenen Niederschlag mit Alkohol auszieht und aus der Lösung mit konzentrierter Chlornatriumlösung das Chlorophyll als Natronverbindung fällt, welche man nach dem Lösen in heissen Alkohol und Eindampfen zur Trockene mit Essigsäure und Wasser behandelt, worauf man mittels Aether das Chlorophyll auszieht. Das Chlorophyll ist amorph, löslich in Alkohol, Aether, Anilin, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen fluoreszieren roth. Chlorophyll besitzt die Eigenschaft Bromsilber für die rothen Strahlen (von B — C) empfindlich zu machen. Es wurde mehrfach als Sensibilisator empfohlen, ohne praktische Verwendung zu finden.

v. Hübl[1]) sensibilisiert die mit Kollodionemulsion überzogenen Platten, indem er dieselben 2 — 3 Mal mit alkoholischer Chlorophylllösung übergiesst und dann in Wasser taucht, um das Chlorophyll auf der Schichte niederzuschlagen. Die Emulsion darf kein freies Silbernitrat enthalten.[2])

Lakmus ist ein aus Roccella tinctoria und anderen Flechten gewonnener blauer Farbstoff, welcher durch Säuren roth, durch Alkalien blau gefärbt wird; deshalb dient mit einer Lakmuslösung (Lakmustinktur) befeuchtetes und dann getrocknetes Papier als Reagenz auf Säuren und saure Salze, während durch Säuren geröthetes Lakmuspapier als Reagenz auf die Alkalität von verschiedenen Verbindungen benutzt wird.

Proteïnsubstanzen.

Unter dem Namen Proteinsubstanzen wird eine grosse Anzahl von Verbindungen zusammengefasst, welche einen wichtigen Bestandtheil des thierischen und Pflanzenkörpers bilden und von denen sich die Eiweisskörper namentlich in den Samen der Pflanzen vorfinden.

Ueber die Zusammensetzung dieser Körper, welche ein sehr hohes Molekulargewicht aufweisen, herrscht noch grosses Dunkel. Die thierischen Eiweisskörper enthalten alle: Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel. Werden sie im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, so faulen sie rasch, dabei entstehen Ammoniak, Schwefelammonium, Amine, Kohlendioxyd, flüchtige Fettsäuren, Thyrosin und Leucin. Mit Salzsäure und Zinnfeile erhitzt bilden sich Thyrosin, Leucin, Aspa-

[1]) Die Collodiumemulsion, 1894, S. 98; siehe auch F. E. Ives, Brit. Journ. Photogr. 1896, S. 351.

[2]) Eine interessante Arbeit über die sensibilisierenden Eigenschaften der „Chlorophyllfarbstoffe" auf Bromsilber hat Eberhard, in der Photogr. Corresp. 1896, S. 373 und in Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1897 veröffentlicht.

raginsäure und Glutaminsäure $C_5 H_7 NH_2 O_4$, welche letztere von salpetriger Säure in Glutarsäure $C_5 H_8 O_4$ umgewandelt wird. Eiweisskörper werden durch Salpetersäure und Ferrocyankalium aus ihren wässerigen Lösungen gefällt; mit einer salpetrige Säure enthaltenden Lösung von Mercurinitrat (Millons Reagenz) geben sie beim Kochen eine rothe Färbung.

Thierisches Albumin, Eiweiss. Reines Eieralbumin kann aus dem Eiweiss von Vogeleiern gewonnen werden. Man schlägt zu diesem Behufe das Eiweiss mit Ruthenbündeln und lässt den hierbei entstehenden steifen Schaum zergehen. Die erhaltene Flüssigkeit, eine Lösung von Albumin und anorganischen Bestandtheilen des Hühnereiweisses in Wasser, wird filtriert, zur Abscheidung der Globuline mit Magnesiumsulfat gesättigt, filtriert und nun der Dialyse unterworfen. Die dialisierte Eiweisslösung wird im Vakuum zur Trockene eingedunstet, wobei die Temperatur 50° C. nicht übersteigen darf. Hat die Lösung eine gewisse Konzentration erreicht, so wird sie abermals dialysiert und das nunmehr von anorganischen Salzen freie Produkt wieder eingedampft. Das reine Albumin hinterbleibt als fast farblose, klare, gummiartige Masse, welche sich in Wasser vollkommen löst. Diese Lösung wird beim Erhitzen über 70° C. trübe, das Eiweiss scheidet sich daraus in unlöslicher Form ab.

Die wässerige Lösung des Albumins wird durch Alkohol gefällt, der Niederschlag löst sich wieder in Wasser auf. Zusatz von Mineralsäuren koaguliert das Eiweiss.

Viele Metallsalze fällen das Eiweiss aus seinen Lösungen, so fällt beispielsweisse Silbernitrat das Albumin, die erhaltene Verbindung, das Silberalbuminat, ist in Wasser vollkommen unlöslich, jedoch löslich in Alkalien. Es ist lichtempfindlich und nimmt trocken belichtet eine purpurbraune Farbe an. Man erhält daher, wenn man ein mit Albumin überzogenes Papier silbert unter einem Negative im Sonnenlichte bereits kräftige Kopien,[1]) wenn auch das Silberalbuminatpapier weniger empfindlich als Salzpapier ist.[2]) Zur Herstellung von sogenanntem Albuminpapier verwendet man gesalzenes Albumin (s. u.). Zu diesem Zwecke findet das Hühnereiweiss in der photographischen Industrie eine sehr ausgedehnte Verwendung.

Zur Darstellung von Albuminpapier wird stets nur frisches Hühnereiweiss, nicht aber das im Handel vorfindliche trockene Präparat, wie es die Zeugdrucker verarbeiten, verwendet. Als Rohpapier dient in der Regel 8 oder 10 kg Rives- oder (seltener) Steinbach-Papier vom Formate 46 × 58 ccm. Das im Handel vorkommende Albuminpapier ist entweder einfach oder doppelt albumiertes Papier (Brillant-, Emailpapier). Durch Zusatz von Farbstoffen giebt man dem Albuminpapier ein besseres Ansehen. Die gebräuchlichen Farbstoffe sind meist lichtunechte Farbstoffe,[3]) weshalb dieselben am Lichte rasch ausbleichen. (Siehe S. 358).

---

[1]) Schultner, Photog. Corresp. 1865, S. 109.

[2]) Marktanner-Turneretscher, Ber. d. kais. Akad. d. Wiss. 1887.

[3]) Neuerer Zeit wird Albuminpapier hergestellt, welches an Stelle der gebräuchlichen lichtunechten Theerfarbstoffe mit echten Farbstoffen gefärbt ist, welche sich in einer zwischen Albuminschichte und Papier befindlichen Schichte vorfinden.

Zur Herstellung der Albuminschichte werden die frischen Eier zerschlagen und das Eiweiss vom Dotter getrennt, (3 Dutzend Eier geben 1 Liter Eiweiss), worauf dasselbe in rotierenden Trommeln geschlagen wird. Der Schaum wird in grossen Gefässen verflüssigen gelassen, die Flüssigkeit von den Hautresten getrennt und entweder sofort verwendet oder eine Zeit lang stehen gelassen, wobei sie eine Art Gährung durchmacht und glänzendere Schichten liefert.

Das geklärte Eiweiss wird mit der nöthigen Menge Chlorid (Salmiak, Kochsalz, Chlorbarium) versetzt. Albumin mit verhältnissmässig grossem Chloridgehalt ist empfindlicher und giebt weichere Kopien, mit wenig Chlorid liefert es ein langsamer aber brillanter kopierendes Papier, gewöhnlich beträgt der Salzgehalt $^5/_4\,^0/_0$ vom flüssigen Eiweisse. Das Ueberziehen des Papieres mit dem Eiweiss geschieht zumeist durch Schwimmenlassen des Papieres auf der in flachen Tassen befindlichen Flüssigkeit.

Das präparierte Papier wird an Stäben und Schnüren zum Trocknen in mässig erwärmten (35° C.), gut ventilierten Räumen aufgehangen; es soll rasch trocknen, da dies zur Erzielung eines ausgiebigen Glanzes nothwendig ist. Das einmal albuminierte Papier wird zwischen Stahlwalzen satiniert und hierauf, wenn Brillant-Albuminpapier erzeugt werden soll, nochmals albuminiert, getrocknet und geglättet, worauf es sortiert und in den Handel gebracht wird.

Gutes Albuminpapier für die Zwecke des Porträt- und Landschaftsphotographen muss frei von Löchern, Blasen und Metallpartikelchen sein; es muss genügende Festigkeit besitzen, um die Behandlung beim Waschen auszuhalten. Die Oberfläche soll einen gleichmässigen Glanz zeigen, ohne irgendwelche Flecken, Streifen, Blasen, Runzeln oder dergl. aufzuweisen. Es wird am besten flachliegend an einem kühlen, eher etwas feuchten als zu trockenem Orte aufbewahrt und hält sich dann lange Zeit unverändert.

Zum Gebrauche wird es auf einer 10—12 $^0/_0$igen Silbernitratlösung (Silberpositivbad siehe S. 97) sensibilisiert und getrocknet, worauf es noch am selben Tage verwendet werden muss, da es sonst verdirbt.

Beim Sensibilisieren des Albuminpapieres wird unlösliches Silberalbuminat gebildet und dadurch die Schichte in Wasser unlöslich gemacht, ferner bildet sich durch Einwirkung des Positivbades auf das in der Schichte enthaltene Chlorid Chlorsilber. Die empfindliche Schichte besteht also aus Silberchlorid und Silberalbuminat neben freiem Silbernitrat (siehe S. 102).

Zur Herstellung von haltbar gesilbertem Albuminpapier[1]) wird ein Citronen- (oder Weinsäure) haltendes Positivbad verwendet (s. S. 98), oder gewöhnlich gesilbertes Papier nach dem Trocknen auf der Rückseite mit Citronensäurelösung (1 : 15) gestrichen. G. Willis[2]).

Durch Auswaschen des freien Silbernitrates aus dem gesilberten Papier und Trocknen desselben lässt sich ebenfalls ein haltbares Albu-

[1]) Eders Handb. d. Photogr. 1898, 13. H., S. 133.
[2]) Photogr. Mitthl. 16, 135.

minpapier herstellen, dasselbe muss aber, um kräftige Kopien zu erzielen, vor dem Kopieren mit Ammoniakdämpfen in Berührung gebracht, „geräuchert" werden (Haugk)[1]) oder man wäscht das gesilberte Papier aus und lässt nach dem Abtropfen die Rückseite desselben auf einer Lösung von Kaliumnitrit schwimmen (Abney).[2])

Das Albuminpapier besitzt eine lange Gradation, d. h. die Fähigkeit, eine grosse Anzahl von Tonabstufungen wieder zu geben und kopiert dabei brillant und kräftig, weshalb es trotz seiner relativ geringen Lichtempfindlichkeit (es ist nur $^1/_3 — ^1/_5$ so empfindlich als manche Celloidinpapiersorten) eine ausgedehnte Verwendung in dem Atelier des praktischen Photographen findet.

Albumin-Arrow-rootpapier ist ein mattes Kopierpapier, welches mit einer Präparation von 50 ccm flüssigem Eiweiss und 50 ccm 2 %igem Arrow-rootkleister mit 2 % Kochsalzzusatz überzogen wurde. Dasselbe wird auf einem Silberbade 12 : 100 mit 1,5 g Citronensäurezusatz gesilbert und nach dem Kopieren im Platintonbade getont. Hübl[3]).

Eieralbumin lässt sich nicht zur Herstellung von Emulsionen für den Auskopierprozess verwenden, da es keinen Ueberschuss an freiem Silbernitrat verträgt.

Das frische Hühnereiweiss findet auch Verwendung zur Herstellung kornloser Trockenplatten nach Taupenot[4]), welches Verfahren Professor Lippmann bei Herstellung seiner ersten Photochromien verwendete.

Das Eiweiss giebt, mit Chromaten versetzt nach dem Trocknen lichtempfindliche Schichten, welche beim Belichten in Wasser unlöslich werden. Auf diesem Verhalten beruht die Verwendung von Eiweiss in der Photozinkographie, im Kupferemailverfahren u. s. w. (Siehe S. 168).

Hühnereiweiss wird zur Herstellung von Farben, welche zur Retouche oder zum Kolorieren von Photographien (besonders für Celloidinpapierbilder) und als Ueberguss für Kollodiondiapositivplatten verwendet. Albumin dient ferner zum Klären von Leimlösungen (Erwärmen auf 80° C. der mit geringen Mengen Albumin versetzten Leimlösung) und als Zusatz zu Bromsilbergelatineemulsionen, in welchen es bewirkt, dass die Schichte langsamer erstarrt, dafür aber um so schneller zu einer harten Schichte auftrocknet, welche eine rasche Entwicklung begünstigt.[5])

Das im Handel vorkommende getrocknete Albumin besteht aus bernsteingelben, klaren, blätterigen Stücken; es wird durch Schlagen des Hühnereiweisses und Verdunstenlassen der Eiweisslösung in flachen Tassen dargestellt und findet Verwendung an Stelle des frischen Eiweisses zur Präparation von Zinkplatten im Chromeiweissverfahren (siehe S. 168) ferner als Zusatz zur Chromleimlösung im Kupferemailverfahren und bei der Fabrikation von Farben für Retouchierzwecke. Durch mehrmaliges Eindampfen von Blutserum bei 40—50° C. erhält man ein

1) Repetitor. d. prakt. Photogr. 1875, S. 59.
2) Robinson, The art and practic of silver printing 1881, S. 34.
3) Silberdruck auf Salzpapier 1896, S. 81.
4) Siehe Constant, Photogr. Corresp. 1874, S. 41.
5) Eders Handb. d. Photogr. III. Thl., 1890, S. 64.

bräunliches bis grüngelb gefärbtes Eiweiss, welches in Form dünner Blättchen als Blutalbumin in den Handel gebracht wird. Dieses Präparat ist für photographische Zwecke unbrauchbar.

Zur Reinigung desselben für photographische Zwecke wird empfohlen, das Handelsprodukt mit angesäuertem Alkohol, Holzgeist oder Aceton zu behandeln, welche Substanzen das Albumin fällen, während die Farbstoffe gelöst werden.[1])

Von weiteren thierischen Eiweiskörpern ist das im Blute vorfindliche Fibrin, ferner das in der Milch enthaltene Caseïn zu erwähnen. Das Caseïn wird aus der Milch durch Labschleimhaut des Kälbermagens und durch Säuren niedergeschlagen, (Käsebereitung). Es ist in schwach alkalischem Wasser leicht löslich. Diese Lösung gerinnt nicht beim Erhitzen.

Johnson[2]) schlug 1870 vor, das Caseïn an Stelle des Leimesi n der Chromatphotographie zu verwenden. Er benutzte eine ammoniakalische Lösung von Caseïn und Kaliumbichromat zur Herstellung von Chromatbildern. Nach Eder[3]) wird eine solche Schichte zwar ebenfalls im Lichte unlöslich und bräunt sich, das Bild lässt sich aber nur schwierig auf ammoniakhaltigem Wasser entwickeln.

Grant[4]) verwendete Caseïn zur Herstellung von Uebertragungspapier für Pigmentbilder. Die Caseïnschichte dieser Papiere wird mit Alaun unlöslich gemacht.

Caseïn wurde des öfteren zur Präparation von photographischen Papieren vorgeschlagen. Zur Herstellung eines für photographische Zwecke brauchbaren Caseïns zerreibt man frischen Quark mit Alkohol zu einem Brei, presst durch ein Tuch den überschüssigen Alkohol ab, wiederholt das Verfahren mit Alkohol, dann mit Aether, wäscht mit Aether nach und lässt trocknen. 10 Thle. des Präparates werden in 100 ccm Wasser und 2 ccm Ammoniak unter Erwärmen gelöst, die Lösung kann mit Chloriden versetzt zur Präparation von Papier nach Art des Matt-Albuminpapiers (Caseïn-Arrow-rootpapier) verwendet werden. Hübl[5]).

Caseïn findet auch Verwendung zur Herstellung von Farben zum Kolorieren von Photographien.

Zu diesem Zwecke wird 1 kg fettfreies Caseïn, mit 110 g Borax und 250 ccm Wasser gekocht, dem so erhaltenen homogenen Bindemittel werden die Farben einverleibt. (Bruns & Bohlt engl. Patent vom 26. Febr. 1892).

Pflanzenalbumin. Wenn man Weizenmehl in ein Säckchen einbindet, mit 7 Thln. Wasser auf je 10 Thle. Mehl zu einem Teige knetet, eine halbe Stunde stehen lässt und darauf mit viel Wasser durchknetet, so bleibt im Säckchen eine graue, klebrige Masse, während die im Mehle

[1]) Brit. Journn. of Photogr. 1893.
[2]) Photogr. Arch. Bd. 11., S. 219.
[3]) Reaktionen der Chromsäure u. der Chromate auf Gelatine, Zucker u. s. w., 1878.
[4]) Bull. Soc. franç. Phot. 1875, S. 65.
[5]) Silberdruck mit Salzpapier 1896.

enthaltene Stärke sich am Boden des Gefässes absetzt. Dieselbe graue Masse wird bei der Herstellung der Stärke aus Weizenmehl im Grossen erhalten und führt den Namen Kleber.

Der Kleber ist in verdünnten Säuren leicht löslich, schwer in Wasser, theilweise in Alkohol. Er besteht nach Ritthausen[1]) aus Glutencaseïn und den drei Fibrinproteïnstoffen: Glutenfibrin, Gliadin und Mucedin.

Von diesen Verbindungen interèssiert uns das Glutenfibrin, indem es bei Herstellung von photographischen Schichten als Vehikel für die betreffenden Silbersalze Verwendung findet.

Glutenfibrin findet sich nach Ritthausen im Mais, im Weizen und in der Gerste. Der aus dem Mehle dieser Substanzen in der beschriebenen Weise hergestellte Kleber wird zur Darstellung von Glutenfibrin in der Kälte mit 60—80 %igem Alkohol extrahiert, der Rückstand in Kalilauge von 0,1 % gelöst. Die Lösung wird durch wenig überschüssige Essigsäure gefällt und der Niederschlag vollkommen mit Alkohol von 70 % bei 30—40° C. erschöpft. Alle alkoholischen Auszüge werden destilliert, bis im Rückstande ein Alkohol von 40—50 % enthalten ist. Beim Erkalten scheidet sich dann das meiste Glutenfibrin ab, während Mucedin und Gliadin im Filtrate bleiben.

Das gereinigte Glutenfibrin bildet gelbe bis bräunlichgelbe, zähe, zusammenhängende Massen, welche über Schwefelsäure zu gelbweissen bis bräunlichgelben, hornartigen Stücken austrocknen.

Glutenfibrin löst sich in heissem Alkohol von 30—70°, in kaltem Alkohol von 80—90° C. Diese Lösung wird durch Wasser und durch Aether gefällt. Auf eine Glasplatte aufgegossen, hinterlässt eine alkoholische Lösung von Glutenfibrin dasselbe in Form einer dünnen, glänzenden, biegsamen Haut. Das Glutenfibrin ist unlöslich in Wasser und geht bei längerer Berührung mit Wasser in einen in Alkohol, Säuren und Alkalien unlöslichen Körper über; desgleichen verliert es seine Löslichkeit durch längeres Kochen der verdünnten alkoholischen Lösung. Leicht löslich ist es in verdünnter Kali- und Natronlauge, sowie in verdünnter Salz- Essig- und Weinsäure. In Ammoniak quillt es zur durchsichtigen Gallerte.

Aus saurer Lösung wird es durch Alkalien gefällt, selbst wenn die Lösung stark sauer ist. Glutenfibrin aus Gerste und Mais ist in Essigsäure und Salpetersäure (Sp.-Gew. 1,1 — 1,2) weniger leicht löslich als das Glutenfibrin aus Weizen.

Glutenfibrin giebt mit löslichen Silbersalzen keinen Niederschlag und findet neuester Zeit Anwendung zur Herstellung von Emulsionskopierpapieren. Ausser diesem Körper verwendet Lilienfeld in Wien zur Herstellung seines „Protalbinpapieres", nach seinen Angaben einen von ihm als „Protalbin" bezeichneten Eiweisskörper über dessen Abstammung, Herstellung u. s. w. der genannte Autor unter anderen folgende Daten giebt:[2])

---

[1]) Siehe Beilstein, Hand. d. org. Chem. II. Aufl. III. Bd., S. 1269.

[2]) Verhandlungen des 3. internationalen Kongresses für angewandte Chemie. — Photogr. Corresp. 1898, S. 459.

„Die Eiweisskörper, welche zur Herstellung von Protalbin verwendet werden, kommen nicht frei in Geweben und Säften vor, sondern gepaart mit einer phosphorhaltigen Substanz." „Körper, in welchen das Eiweiss an Atomkomplexe anderer Art gebunden sind, nennt man Proteïde, und die an dem Eiweiss hängende Atomgruppe bezeichnet man prosthetische Gruppe. Je nach dem chemischen Charakter der prosthetischen Gruppe zerfallen die Proteïde in Chromoproteïde, bei denen die prosthetische Gruppe einen Farbstoff darstellt, Glykoproteïde, die ein Kohlenhydrat als prosthetische Gruppe enthalten, und die Nucleoproteïde, deren prosthetische Gruppe eine phosphorhältige Säure, die Nucleïnsäure ist." „Je nach dem chemischen Charakter der Nucleïnsäure zerfallen die Nucleoproteïde in zwei Untergruppen: Die echten Nucleoproteïde und die Paranucleoproteïde, oder, wie sie Hammarsten bezeichnet, Nucleoalbumine."

„Zu den Nucleoproteïden gehört in erster Linie das von mir seinerzeit in den Lymphdrüsen entdeckte, im Thierreiche ausserordentlich verbreitete Nucleohiston, das Nucleoproteïd der Hefe u. s. w.; zu den Paranucleoproteïden gehören: das Vitellin des Eidotters, das Ichthulin des Fischrogens, das Caseïn der Milch, das Legumin der Erbsen und Bohnen u. s. w."

„Den von mir entdeckten und nachträglich für die photographischen Zwecke nutzbar gemachten Körper kann man nur aus den Paranucleoproteïden, also den von Alloxurbasen freien phosphorhältigen Eiweisskörpern gewinnen." „Das Verfahren zur Herstellung beruht auf einer Spaltung des hochzusammengesetzen Atomkomplexes durch starke Alkalien." „Während bei den echten Nucleoproteïden bei Behandlung mit starken Alkalien die Nucleïnsäure in Lösung geht und nach der Entfernung der Eiweisskörper mit Essigsäure oder Metallsalzen mit Salzsäure ausgefällt werden kann, vollzieht sich bei der Spaltung der Paranucleoproteïde durch Alkalien das gerade Gegentheil: die phosphorhältige Atomgruppe bleibt ungelöst und in der filtrierten Lösung entsteht bei Neutralisation derselben ein Niederschlag eines alkohollöslichen Eiweisskörpers, für den ich den Namen „Protalbin" gewählt habe." „Dieser Eiweisskörper besitzt folgende Eigenschaften: Er hat in frischem, wasserhältigen Zustande eine schleimige Konsistenz, weisse Farbe und ist beim Umrühren stark seidenglänzend." „Mit Alkohol entwässert und mit Aether erschöpft, nachher im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, bildet er eine weisse, zerreibliche, pulverförmige Substanz." „In Alkohol von 70—80% Tr. löst er sich schon bei Zimmertemperatur; beim Erwärmen ist die Löslichkeit um ein Bedeutendes erhöht, so dass in der Hitze gesättigte Lösungen beim Erkalten einen grossen Theil der Substanz ausscheiden." „Aus der kalten Lösung lässt sich der Körper durch absoluten Alkohol in Flocken ausfällen."

„Gegen Wasser verhält sich das Protalbin wesentlich verschieden vom früher erwähnten Fibrin. Wohl unlöslich in der Kälte, kann man es in der Wärme in Wasser zu einer trüben, schleimigen Flüssigkeit aufrühren, und diese milchige Emulsion hält sich nach andauerndem Kochen in diesem Zustande wochenlang unverändert."

„Die alkoholische Lösung des Protalbins verdunstet auf glatten Flächen (wie jene des Glutenfibrins) zu dünnen, durchsichtigen, biegsamen und stark glänzenden Häuten."

„Das Protalbin giebt mit löslichen Silbersalzen ebenfalls gar keinen Niederschlag, und diese Eigenschaft, kombiniert mit der früher erwähnten, macht es für photographische Zwecke in hohem Masse brauchbar."

Was die Herstellung solcher Pflanzenalbuminpapiere (sogenannter „Protalbinpapiere") anbelangt, so kann sowohl das Glutenfibrin als auch das „Protalbin" benutzt werden. Die Fabrikation ist jener des Celloidinpapieres sehr ähnlich, nur wird als Lösungsmittel statt Alkohol-Aether Alkohol verwendet.

Die „Protalbinpapiere" zeichnen sich durch eine sehr harte, widerstandsfähige, dem Einflusse des Lichtes sehr gut widerstehende Schichte aus, welche jedoch eine gewisse Sprödigkeit besitzt. Man hat versucht, diese Sprödigkeit durch gewisse Zusätze, z. B. Kampher zu beheben.

Mit Hülfe von Pflanzenalbumin hergestellte photographische Schichten unterscheiden sich von (nicht gegerbten) Gelatineschichten durch ihre Unlöslichkeit in warmem Wasser, von Kollodionschichten durch ihre Unlöslichkeit in Alkohol-Aether, sind also leicht zu erkennen.

Albuminoide.

Diese Körper schliessen sich zunächst an die grosse Gruppe der Eiweisskörper an, zu denen sie in nahen Beziehungen stehen. Sie sind zumeist organisiert und wichtige Gewebebestandtheile. Bei der trockenen Destillation von Albuminoiden wird „Thieröl" erhalten. Der wichtigste Körper dieser Klasse ist das Glutin.

Man erhält dasselbe beim Kochen von sogenannten Collagenen (leimgebenden Substanzen) wie Knochenknorpel (Osseïn), Hautgewebe, Sehnen, Bänder, Hirschhorn, Fischschuppen und Fischblase (Hausenblase).

Das reine Glutin besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, es ist amorph durchsichtig oder durchscheinend, quillt in kaltem Wasser stark auf und löst sich im heissen; die Lösung gelatiniert beim Erkalten. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser verliert das Glutin die Eigenschaft zu gelatinieren, rascher, wenn man gespannten Dampf auf die wässerige Lösung wirken lässt. Glutin ist unslöslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Durch Behandeln mit Salpetersäure, Essigsäure oder Oxalsäure verliert das Glutin in wässeriger Lösung ebenfalls die Eigenschaft zu gelatinieren (Herstellung von flüssigem Leim). Eisenoxydhydrat wirkt auf die Gelatine verflüssigend ein, wenn es mit derselben bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit in Berührung kommt (Zerstörung der Bildschicht von Negativen durch von Eisentassen u. dgl. herrührende Rosttheilchen beim Trocknen der Schichte an der Luft) (Loret).

Ueber das Verhalten von Glutine (Gelatine, Leim) zu Chromaten (siehe S. 158). Beim anhaltenden Kochen von Glutin mit Wasser zerfällt dieses in Hemicollin und Semiglutin (Hofmeister). Bei der trockenen Destillation liefert Glutin, Pyrrol $C_4 H_5 N$ und dessen Homologe, Ammoniak, Methylamin, Cyanammonium, kleine Mengen von Kohlenwasserstoffen; Pyrrolinbasen entstehen nur bei Gegenwart von Fett (Destillation von Knochen). Beim Kochen mit Schwefelsäure sowie mit Kalilauge entstehen unter anderen Glycin und Leucin.

Die Gelatine kommt bezüglich ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften dem reinen Glutin am nächsten. Zu ihrer Darstellung verwendet man entweder die Knorpel von dünnen, knorpelreichen Knochen junger Thiere oder Kalbfüsse, Hautabfälle u. dgl.

Das betreffende frische Rohmaterial wird sorgfältig gereinigt, entsprechend zerkleinert, was bei Knochen mit Hülfe von Brechmaschinen (Knochenbrechern) und bei Hautabfällen durch Zerfasern in einer Art von Holländer geschieht und entfettet. Das zerkleinerte, entfettete Rohmaterial wird sorgfältig gewaschen, nach dieser Operation mit gasförmiger schwefeliger Säure gebleicht und wieder gewaschen. Darauf wird dasselbe, wenn es aus Knochen besteht, mit verdünnter Salzsäure behandelt, bei dieser Operation geht das Calciumphosphat in Lösung und man erhält klare durchscheinende Knorpel (Osseïn), welche abermals gewaschen werden. Bei Hautabfällen genügt ein kurzes Behandeln mit

sehr verdünnter Salzsäure, um etwa vorhandenen Kalk zu entfernen.

Das so vorbereitete „Leimgut" wird mit Wasser von etwas über 70° C. behandelt, dabei lösen sich die Collagene auf und man erhält eine klare, gelbliche Flüssigkeit, welche durch ein geeignetes Auslaugeverfahren, so weit mit Gelatine angereichert wird, dass dieselbe beim Giessen und Abkühlen sofort erstarrt. Das Giessen geschieht am besten mittels Maschinen. Diese besorgen unter Umständen auch das Trocknen des erhaltenen Gelatineblattes; anderenfalls wird dieses zerschnitten und auf Netzen, welche auf Holzahmen gespannt werden, getrocknet, was möglichst rasch bei nicht zu hoher Temperatur vorgenommen werden soll.

Je weniger die Gelatine Operationen durchzumachen hat, je kürzer die Zeit ist, während welcher sie in Lösung war und trocknete, je niedriger die angewendete Temperatur war, desto besser wird das erzielte Produkt an Qualität sein.

Gelatine, welche zum Zwecke der Herstellung von photographischen Platten und Papieren dienen soll (Emulsionsgelatine) erfordert die grösste Sorgfalt bei ihrer Darstellung. Das Rohmaterial (dünne Knochen, Hautabfälle u. dgl.) muss in völlig frischem Zustande verarbeitet, sorgfältig sortiert, gewaschen u. s. w. werden. Langes Stehen der Lösungen (Laugen), Erhitzen über die oben angegebene Temperatur, starkes Bleichen sind zu vermeiden.

Im Handel unterscheidet man nach dem Schmelzpunkte der gequollenen Gelatine harte, mittelharte und weiche Gelatine.

Die Gelatine findet eine ausgedehnte Verwendung in der Photographie und in den Reproduktionstechniken, sowie in den graphischen Gewerben überhaupt.

Sie dient als Bildträger (siehe Emulsionsbereitung S. 106)[1]), Chromatphotographie S. 156), zur Herstellung von Druckclichés (siehe S. 164), zum Leimen von Papier (siehe S. 297), als Unterguss für Platten, zur Herstellung von Walzenmassen, von Hektographenmasse, zur Präparation von Umdruckpapier u. s. w.

Bei Erzeugung von Hektographenmasse, sowie bei Herstellung von Buchdruckwalzenmasse bildet Gelatine und Glycerin oder Zucker die Grundlage der betreffenden Präparate.

Eine gute Walzenmasse bereitet man sich[2]) aus 30 Thln. Gelatine, 50 Thln. Kölnerleim in 20—30 Thln. Gelatine und Zusatz von 5 Thln. Zucker. Die Gelatine und der Leim werden vorher quellen gelassen, dann im Wasserbade geschmolzen und mit dem obigen Quantum Glycerin versetzt.

Eine andere Vorschrift für Leimwalzenmasse ist folgende: 30 g Gelatine und 110 g Leim werden in kalten Wasser quellen gelassen, dann vom Wasser abgepresst

---

[1]) Wilde studierte den Einfluss verschiedener Zusätze zur Gelatine auf die damit hergestellten Trockenplatten; er fand folgendes Resultat: 1. Gallerte von isländischem Moos beeinträchtigt die Empfindlichkeit etwas, macht aber die Emulsion haltbarer. 2. Glycerin vermindert das Erstarrungsvermögen und macht die Emulsion grau und schleierig. 3. Zucker und Gummi arabicum vermindern die Empfindlichkeit bedeutend. Gelatineschichten mit Stärkezusatz, die ein entsprechend feineres oder gröberes Korn zeigen, sind für manche photographische Zwecke recht brauchbar.

[2]) Graph. Anzeiger 1897.

und am Wasserbade erwärmt. Nach dem Schmelzen werden 25 g Glycerin und 1 g Chromalaun zugefügt. Gelatinepapier für Umdruckzwecke (siehe S. 166) wird dargestellt, indem man Papier mit einer Lösung von 300 g Gelatine und 150 ccm Glycerin in einem Liter Wasser überzieht (so dass auf einen Bogen [45 : 59 cm] 250 ccm dieser Lösung kommen) und nach dem Erstarren in horizontaler Lage trocknen lässt.

Unter der Bezeichnung Leim versteht man mehr oder weniger unreines Glutin.

Als Hauptmateriale für die Darstellung von Leim dienen heute die thierischen Knochen. Dieselben werden sortiert, entfettet (Behandeln mit heissem Wasser oder mit Benzindämpfen), gewaschen und in eisernen stehenden Cylindern (Dämpfern) mit gespanntem Wasserdampf ($1\frac{1}{2}$ bis 2 Atmosphären), behandelt. Die dabei gebildete „Leimlauge" wird in Vakuumapparaten verkocht, nach dem Bleichen mit schwefeliger Säure in flache Zinkblechtassen ausgegossen, erstarren gelassen und in Blätter zerschnitten, welche auf Netzen getrocknet werden.

Der so erhaltene Leim (Knochenleim), giebt eine sauerreagierende Lösung; seine Asche enthält stets Calciumphosphat.

Sehr viel Leim wird auch aus den Abfällen der Gerbereien gewonnen. Diese Abfälle (Leimleder) werden behufs Entfettung mit Kalkmilch behandelt, dann sorgfältig gewaschen und mit Wasser gekocht. Die so erhaltenen „Leimlaugen" werden, wie oben angegeben, weiter verarbeitet, wobei je nach dem Rohmateriale und der Behandlung sehr verschiedene Sorten von Leim erzielt werden. Der Knochenleim kommt in ziemlich dicken Stücken von gelber bis brauner Farbe in den Handel, desgleichen die besseren Sorten von Hautleim, während die billigsten Sorten des letzteren in dünnen grossen Blättern verkauft werden. Eine sehr gute, nicht gebleichte Sorte von Hautleim ist der Kölnerleim, welcher meist in dicken Blättern auf Spagat gereiht, in den Handel gelangt. Er besitzt eine gelbrothe Farbe und seine Lösung darf nicht sauer reagieren.

Für die Zwecke des Kupferemailverfahrens (Autotypie auf Kupfer) verwendet man in Amerika zumeist sogenannten Fischleim, wie er auch unter dem Namen „Syntheticon" als flüssiges Klebemittel in den Handel gelangt. Derselbe bildet in ungereinigtem Zustande eine dickflüssige, zähe Masse, welche sehr unangenehm riecht und beim Verdünnen mit Wasser eine trübe Flüssigkeit liefert, welche sich nur schwer durch Filtrieren klären lässt. Unter dem Namen „Le Page's Fischleim" kommt ein eigens für die Zwecke der Autotypie (auf Kupfer) gereinigtes Präparat in den Handel, welches jedoch ziemlich kostspielig ist. E. Valenta[1]) empfahl dassellbe durch „Kölnerleim" zu ersetzen und an Stelle des zum gleichen Zwecke dienenden frischen Eiweisses, das im Handel erhältliche, trockene Eieralbumin zu verwenden. Das von ihm zur Herstellung der Präparationsflüssigkeit für den Kupferemailprozess empfohlene Präparationsgemisch wird heute bereits vielfach statt des theuren Fischleimes und des frischen Eiweisses verwendet.

Der Kölnerleim wird zum genannten Zwecke in der Weise gereinigt, dass man ihn quellen lässt, schmilzt, zu der erhaltenen Leimlösung

[1]) Photogr.-Corresp. 1894, siehe auch Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1895, S. 566.

Albuminlösung setzt und am Wasserbade erhitzt. Das Albumin koaguliert und schliesst die trübenden Theile ein, welche mit zu Boden fallen.

Hervitt hat sich ein Verfahren zur Klärung des Leimes für das Kupferemailverfahren mit Caseïn patentieren lassen (D. R.-P. 85 340), welches sowohl für gewöhnlichen, als auch für Fischleim geeignet sein dürfte. Hervitt setzt eine alkalische Lösung von Caseïn (siehe S. 418) zu der Leimbrühe und fällt dieselbe durch Neutralisation event. unter gleichzeitiger Erwärmung. Dadurch werden die mechanischen Verunreinigungen, das Fett, der Geruch und die Farbe beseitigt[1]).

Gelatine und Leim werden auch zur Herstellung von Klebemitteln, welche zum Aufkaschieren von Photographien dienen, verwendet.

1. Ein derartiges vorzügliches Klebemittel für alle möglichen Zwecke erhält man in folgender Weise: 200 g guter Kölnerleim oder Gelatine werden in 600 ccm Wasser quellen gelassen, geschmolzen und mit 100 (bis 200 g) Chloralhydrat auf dem Wasserbade längere Zeit digeriert. Man erhält ein Präparat, welches in der Kälte flüssig bleibt und ein sehr grosses Klebevermögen besitzt. (Nach E. Wiese, D. R.-P. Nr. 27 103);

Andere Vorschriften zur Herstellung brauchbarer Klebemittel mit Gelatine oder Leim sind folgende:

2. Kölnerleim 40 Thle. werden in 100 Thln. Wasser quellen gelassen, geschmolzen, dann 40 Thle. Stärke, welche mit 40 Thln. Wasser verrührt wurde, hinzugefügt, das Ganze wird auf dem Wasserbade bis zur völligen Verkleisterung erwärmt und 5—10 Thle. Terpentinöl hinzugefügt. Dieses Klebemittel muss lauwarm verwendet werden;

3. 50 g Gelatine werden in 150 ccm Wasser quellen gelassen, geschmolzen und 5 ccm Amylalkohol zugefügt. (Trapp und Münch);

4. 100 g Gelatine werden in kaltem Wasser quellen gelassen, der Ueberschuss an Wasser wird abgegossen und die Gelatine geschmolzen. Dann werden 150 ccm Alkohol, 500 ccm Wasser, 50 ccm Glycerin und 20 Tropfen Karbolsäure zugegeben (Liesegang).

Gemische von Stärkekleister und Gelatine finden häufig zum Aufkleben von Aristo-Hochglanzbildern Anwendung.

Prüfung von Gelatine- und Leimsorten[2]).

Die zu den verschiedenen photographischen Arbeiten dienenden Gelatinesorten müssen je nach dem Zwecke ihrer Verwendung auch den Anforderungen nach mehreren Seiten hin entsprechen. Allerdings werden für die einzelnen photographischen Prozesse, wie Pigmentdruck, Lichtdruck, Heliogravure, Bromsilberemulsionsverfahren, wesentlich verschiedene Spezialsorten in den Handel gebracht, aber trotzdem sind an sie alle zwei Anforderungen zu stellen, denen sie unter allen Umständen entsprechen sollen, nämlich: Vollständige Löslichkeit in warmem Wasser und möglichst vollständige Abwesenheit von Fett. Die anderen Eigenschaften, wie z. B. möglichst grosse Klarheit und Durchsichtigkeit der wässerigen Lösung, mehr oder weniger bedeutendes Erstarrungsvermögen, Schmelzpunkt der Gallerte u. s. w. sind nicht unumgängliches Erfordernis für alle photographischen Gelatinesorten, ja man verlangt für die verschiedenen Methoden sogar Gelatinen von entgegengesetzten Eigenschaften[3]). Z. B.: Gelatine für Pigmentdruck und

[1]) Photogr. Arch. 1896, S. 301.
[2]) J. M. Eder, Photogr. Notiz. 1881.
[3]) Siehe Eder, Reaktionen der Chromsäure und Chromate auf Leim, Gummi u. s. w. in ihren Beziehungen zur Photographie, Wien 1878.

Heliogravure braucht nicht klar zu sein, soll sich aber leicht in lauem Wasser lösen und das rasche Erstarrungsvermögen der Gallerte ist hierbei viel weniger wichtig als beim Bromsilberemulsionsverfahren, bei welchem diese Eigenschaft nebst Klarheit unbedingt verlangt werden muss. Daraus geht hervor, dass die Untersuchung einer photographischen Gelatine je nach ihrer Bestimmung nach verschiedenen Richtungen hin vorgenommen werden muss.

Die Proben, welche bei der Prüfung einer Gelatinesorte vorgenommen werden sollen, sind folgende:

1. Löslichkeit und Klarheit. Die zerkleinerte und in Wasser durch $^1/_2$ bis 1 Stunde geweichte Gelatine soll sich beim Erwärmen auf einem Wasserbade allmählich gänzlich auflösen, sodass weder grössere Flecken oder Fasern ungelöst bleiben, noch sich Gelatinepartikelchen der Auflösung entziehen. Es ist zu bemerken, dass zu kurz eingeweichte Gelatine sich beim Erwärmen schwierig löst und man demzufolge dicker geschnittene Gelatine länger bis zur völligen Erweichung einweichen muss, als dünngeschnittene. Absolut wasserklare Gelatine trifft man selten; eine mässige Opalescenz oder geringe homogene Trübung, sowie mehr oder weniger starke gelbliche Färbung schaden der Verwendung der Gelatine, selbst für Emulsionszwecke nicht und häufig sind gerade die festesten Sorten am stärksten gelb, weil man die Kraft der Gallerte durch den Bleichungsprozess schädigen würde.

2. Fettgehalt. Eine sehr häufige Unreinigkeit des Leimes bildet sein Fettgehalt. Derselbe giebt sowohl beim Lichtdruck, als beim Bromsilberemulsionsverfahren zu Flecken u. dgl. Veranlassung, weil die fetten Stellen die Druckerschwärze lieber, den wässerigen Entwickler dagegen weniger leicht annehmen, als die fettfreien Stellen.

Zur Prüfung auf Fett löse man mindestens 40—50 g Gelatine in $^1/_2$ Liter Wasser auf und lasse die Lösung an einem lauwarmen Orte wohl bedeckt mehrere Tage lang stehen. War Fett zugegen, so scheidet es sich an der Oberfläche allmählich ab und sammelt sich in kleinen, nicht zu verkennenden Fettaugen.

Zeigt eine Gelatine deutlich einen Fettgehalt, so ist sie zu verwerfen, da dieser in allen Prozessen stört.

3. Festigkeit und Härte. Sehr wichtig ist die Prüfung der Gelatine auf ihre Festigkeit, mit anderen Worten auf die Festigkeit der daraus hergestellten Gallerte, was für die meisten photographischen Prozesse von höchstem Belang ist.

Man prüft die Festigkeit einer Gallerte am besten mit dem Lipowitz'schen Druckapparat, für welchen Eder eine genaue Gebrauchsanweisung gegeben und Normalzahlen ausgemittelt hat.

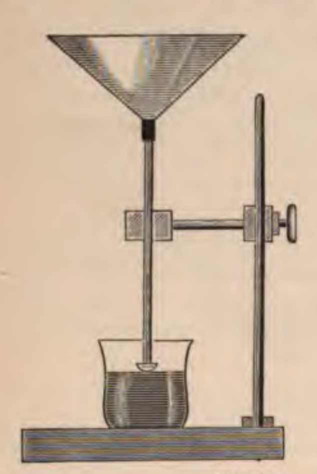
Die Form, welche Eder dem Apparate gegeben hat, sowie dessen Handhabung geht aus der nachstehenden Figur (siehe S. 426) hervor.

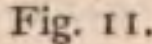
Man wiegt möglichst genau 2,5 g Gelatine ab, übergiesst sie in einem Becherglase von 4 cm Durchmesser mit 47,5 ccm Wasser, lässt es $^1/_4$ Stunde lang stehen, löst dann die Gelatine durch Eintauchen des Becherglases in warmes Wasser auf und stellt dann das Gefäss durch 24 Stunden beiseite, womöglich in einem Zimmer von 15° C.

Lufttemperatur[1]). Während aller dieser Operationen muss das Becherglas mittels einer Glasplatte wohl bedeckt sein.

Nach dieser Zeit ist die Lösung, welche 5 % Gelatine enthält, gelatiniert und nunmehr wird das Becherglas unter den Apparat gebracht. Man stellt das Becherglas derart unter den beweglichen Stempel, dass derselbe mitten auf die Gallerte drückt und bringt nun allmählich Schrotkörner auf den Metalltrichter, damit das Instrument einsinkt und die Gallerte einreisst. In dem Momente, wo die Gallerte einen Riss bekommt, hört man mit dem Schrotzusatz auf. Man ermittelt nun das Gewicht des Drahtes, Trichters und der zugegebenen Schrotkörner und notiert dasselbe.

Im Allgemeinen schätzt man die Gelatine um so höher, je mehr Gewicht sie zu ertragen vermag, bevor sie reisst. Namentlich für den Lichtdruck und das Emulsionsverfahren sind solche „harte, kräftige, widerstandsfähige" Gelatinesorten vorzuziehen. Insbesonders im Sommer ist eine rasch erstarrende, feste Gelatine von unschätzbarem Werthe, während man im Winter auch mit weicheren Sorten, wenn sie sonst gut sind, vortreffliche Resultate erzielen kann, ja bei sehr niedriger Temperatur sogar das allzu rasche Erstarren der Gelatineemulsion Unbequemlichkeiten macht. Für Pigmentdruck und Heliogravure ist die Festigkeit von geringerem Werthe und die leichte Löslichkeit die Hauptsache.





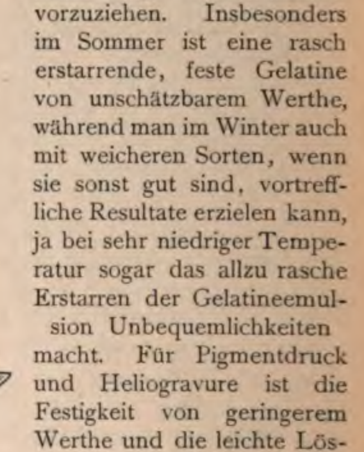


Fig. 11.

Eine gute Gelatine soll eine so feste 5 %ige Gallerte geben, dass sie (bei oben beschriebener Probe) erst bei einer Belastung von 300—400 g reisst. Weiche Sorten reissen schon unter 200 g, sehr feste erst über 700 g.

Man kann auch eine 10 %ige Gallerte (5 g Gelatine und 45 ccm Wasser) der Probe unterwerfen. Dieselbe ist mehr als doppelt so widerstandsfähig gegen Druck, als die 5 %ige und soll im Mittel mindestens 600—700 g ertragen, ja sehr feste Gelatine trägt in Form von 10 %iger Gallerte 1000, mitunter selbst 3000 g, bevor sie reisst.

Im Allgemeinen kann man sich mit der Prüfung der Festigkeit der 5 %igen Gallerte begnügen.

[1]) Für genaue Proben ist es nöthig, das Becherglas vor der weiteren Prüfung -ch 1 Stunde in Wasser von 15 °C. zu stellen. Für den praktischen Photographen es, die Temperatur nur annähernd einzuhalten und das Gefäss im Sommer an u. s. w. 'ihlen Ort zu stellen.

4. Anquellen im kalten Wasser. Die Fähigkeit der Gelatine in kaltem Wasser durch Anquellen mehr oder weniger Wasser aufzunehmen, ist variabel. Man bestimmt das Aufsaugungsvermögen für Wasser, indem man ein genau gewogenes Stück Leim durch 24 Stunden in Wasser von 15° C. legt, dann die erweichte gequollene Masse aus dem Wasser nimmt, vorsichtig mittels Fliesspapier oberflächlich trocknet und wägt.

Gute photographische Gelatine soll leicht aufquellen und das 5- bis 8fache Gewicht an Wasser aufsaugen.

Im Allgemeinen ist das Aufsaugungsvermögen der Gelatine von geringerem Belange für die Beurtheilung der Güte derselben. Aber wenn zwei Gelatinen gleich fest und sonst gleich gut sind, so wird man für den Lichtdruck und den Emulsionsprozess aus leicht begreiflichen Gründen jene vorziehen, welche weniger aufquillt. Für einige Methoden der Photogalvanographie, bei welchen das Relief abgeformt wird, sind stark quellende Sorten erwünscht.

Gelatine, welche beim Weichen im kalten Wasser zerfällt, ist zu verwerfen.

5. Schmelz- und Erstarrungspunkt. Der Schmelz- und Erstarrungspunkt der Gallerte ist besonders für die Fabrikation von Bromsilberemulsion von höchster Wichtigkeit. Schmilzt und erstarrt die Gallerte bei sehr niedriger Temperatur, so ist die Präparation der Emulsionsplatten im Sommer sehr erschwert, schwerer schmelzende und leicht erstarrende ist vorzuziehen.

Eine 4%ige Gelatinegallerte (4 g Gelatine, 96 ccm Wasser) soll nicht unter 28—30° C. schmelzen; schlechte Gelatine schmilzt schon bei 25° C. Dieselbe Lösung soll beim Abkühlen auf 22—25° C. anfangen gelatinös zu werden und bei 20—23° C. völlig erstarren. Schlechte Gelatine erstarrt oft erst bei 17—18° C.

Diese Probe genügt im Allgemeinen.

Man kann auch den Schmelzpunkt einer stärkeren, z. B. einer 10%igen Lösung bestimmen. Derselbe soll in diesem Falle bei 32 bis 34° C. liegen: der Erstarrungspunkt aber nicht unter 22—26° C.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes der Gallerte geschieht am besten nach der von J. J. Pohl für Fette angegebenen Methode. Zu diesem Zwecke wird ein Stückchen Gelatinegallerte an ein mit grosser Kugel versehenes Thermometer angeschmolzen, der Tropfen bei wagerechter Lage des Thermometers an der Kugel erstarren gelassen und das Thermometer in einem Luftbade langsam in lothrechter Stellung erwärmt. Die Gelatine schmilzt und der Tropfen nimmt den tiefsten Punkt der Kugel ein, wenn der Schmelzpunkt erreicht ist. In diesem Moment wird die Temperatur abgelesen (Valenta).

Zur Bestimmung des Erstarrungspunktes schmilzt man die Gallerte völlig und lässt sie dann (bei eingetauchtem Thermometer) an der Luft stehen, versucht zeitweilig durch Umrühren mit dem Thermometer, ob die Lösung schon gestockt ist oder nicht, und notiert den Punkt der beginnenden und vollendeten Erstarrung.

Je leichter die Lösung erstarrt, desto geschätzter ist sie im Emulsionsprozess.

6. Aschengehalt. Die Gelatine soll keinen übermässigen Aschengehalt haben, im Mittel 1—3 %. Uebrigens kommen noch gute Gelatinesorten mit 4 % Asche vor.

Die Bestimmung des Aschengehaltes geschieht durch Einäschern einer abgewogenen Menge von Leim in einer Platinschale. Der Rückstand ist bei besseren Leimsorten ein sehr geringer. Die Asche besteht hauptsächlich aus Calciumcarbonat und Calciumsulfat neben geringen Mengen von Thonerde, Eisenoxyd, Phosphorsäure, Magnesia, Kieselsäure.

Gute Gelatinesorten enthalten nie über 4 % Asche. Ein grösserer Aschengehalt lässt auf eine Härtung der Gelatine mit Alaun schliessen, welche Behandlung von den Fabrikanten oft vorgenommen wird, um die Konsistenz der Gallerte, sowie das Gelatinierungsvermögen zu erhöhen. Da der Alaunzusatz gewöhnlich nicht unter 10 % beträgt, wird dadurch der Aschengehalt auf 6—8 % erhöht. Der Nachweis des Alauns in der Gelatine gelingt am besten nach der von Stinde[1]) beschriebenen Methode. Man weicht die Gelatine auf, löst sie in warmem Wasser und setzt auf je 200—250 g das mit dem doppelten Volumen Wasser tüchtig geschüttelte Albumin eines Eies zu. Das Gemenge säuert man mit verdünnter Essigsäure an und kocht. Das Albumin fällt Alaun und etwas Gelatine aus.

7. Wassergehalt. Aehnliches gilt vom Wassergehalt der Gelatine, welcher (bei 120° C. bestimmt) 16—19 % beträgt.

8. Fäulniss. Dagegen soll kein Photograph versäumen, zu bestimmen, ob die Gelatine mehr oder weniger leicht der Fäulniss unterworfen ist. Zu diesem Ende stellt man 5—10 %ige Gelatinelösung in einer bedeckten Glasflasche an einen lauwarmen Ort von ungefähr 30 bis 40° C. und lässt sie mehrere Tage bis eine Woche lang ruhig in der Wärme stehen. Schlechte Gelatine fault schon nach 3—4 Tagen, stösst Ammoniakdämpfe aus, welche befeuchtetes, rothes Lackmuspapier bläuen, und hat das Erstarrungsvermögen verloren. Gute Gelatine entwickelt selbst nach länger als 8 Tagen keine Ammoniakdämpfe und hat das Erstarrungsvermögen nicht verloren, obschon es immer geschwächt ist.

Auch bei gewöhnlicher Temperatur kann man die Gallerte zum Faulen hinstellen; es zeigen sich hier bedeutende Differenzen. Die beständigere Sorte ist namentlich für das Emulsionsverfahren vorzuziehen.

9. Gehalt an Säure oder Alkali. Die warme wässerige Lösung der Gelatine wird mittels des Lakmuspapieres auf die sauere oder alkalische Reaktion geprüft. Im Allgemeinen sind die sauer reagierenden Gelatinesorten für das Bromsilberverfahren vorzuziehen, da dieselben klarer arbeitende Platten geben. Diess gilt namentlich dann, wenn man die Emulsion bei hoher Temperatur darstellt, etwa durch Sieden. Die sauer reagierenden Gelatinesorten pflegen auch klarer zu sein und sind der Fäulniss unter Ammoniakentwicklung weniger unterworfen, als die alkalischen Sorten. — Für die Methode der Darstellung der Bromsilbergelatine mit Ammoniak ist die alkalische Reaktion der Gelatine ohne Schaden. Die Bestimmung der Quantität der Säure, resp. des Alkali's, erfolgt nach den gewöhnlichen chemisch-analytischen Methoden und ist

[1]) Photogr. Corresp. 1870, S. 89.

für den Photographen nicht unmittelbar von Wichtigkeit. Den Säuregehalt pflegt man auf Schwefelsäure ($H_2 SO_4$) zu berechnen.

10. Bei der speziellen Prüfung einer Gelatine auf ihre Eignung zur Herstellung von Bromsilberemulsion ist es am besten eine Probe von ungefähr 70—100 ccm Emulsion nach jener Methode probeweise herzustellen, welche man später definitiv beibehalten will. Heutzutage werden hauptsächlich zwei Methoden ausgeübt, welche man generell als Methoden mit und solche ohne Ammoniak bezeichnen kann.

Zur Beurtheilung der Brauchbarkeit einer Gelatine nach beiden Richtungen hin führt folgender Weg am schnellsten und meistens genügend sicher zum Ziel.

a) Man stelle in der Dunkelkammer eine kleine Probeemulsion, durch Mischen eines in der Wärme geschmolzenen Gemisches, 3,0 g Bromkalium, 40 ccm Wasser und 4 g Gelatine mit einer Lösung von 3,8 g Silbernitrat in 38 ccm Wasser her. Diese warme Emulsion wird in siedendes Wasser durch $^1/_2$ Stunde gestellt, dann die Hälfte davon in eine Porzellanschale ausgegossen, nach dem Erstarren durch Canevas gepresst und gewaschen[1]). Damit werden Probeplatten gegossen.

b) Die andere Hälfte der nach a) dargestellten Emulsion, wird nach dem Abkühlen auf 40° C. mit 15 Tropfen Ammoniak versetzt, geschüttelt und nun $^1/_2$ Stunde bei 35—40° C. im warmen Wasser stehen gelassen. Auch diese Emulsion wird in eine Porzellanschale ausgegossen und nach dem Erstarren gewaschen. Mit dieser „Ammoniakbromsilberemulsion“ werden ebenfalls Probeplatten gegossen.

c) Bei der photographischen Prüfung der so erhaltenen Platten entwickle man solche mit Eisenoxalat oder Pyrogallussäure und achte besonders darauf, ob die Entwicklung klar und schleierlos erfolgt, — ob der Entwickler viel oder wenig Bromkalium zur Klarhaltung bedarf, — ob die Platte frei von runden hellen Fettflecken ist,[2]) — ob die Schicht nicht beim Abwaschen nach dem Fixieren Falten und Kräuseln bildet und sich ablöst, was leider bei vielen Gelatinesorten vorkommt. Eine Gelatine, welche diese Probe besteht, ist zu allen Arten der Darstellung von Emulsion geeignet; ja in grösseren Massen (bis $^1/_2$ und 1 kg) ist noch sicherer zu arbeiten, weil dann viel weniger Schleier auftreten, als bei kleinen Quantitäten, welche sich rascher auf die Siedetemperatur erhitzen. Im Allgemeinen findet man weniger leicht eine Gelatinesorte, welche für die Ammoniakmethode vollkommen entspricht, als dies bei der Siedemethode ohne Ammoniak der Fall ist, was namentlich für die heissen Sommermonate gilt.

H. W. Vogel[3]) empfiehlt für Gelatine, welche für das Ammoniakverfahren bestimmt ist, folgenden Vorgang der Untersuchung:

---

[1]) Näheres siehe dieses Buch S. 106 u. f. und Eder, Die Photographie mit Bromsilbergelatine, 1890.

[2]) Schlieren u. dgl. rühren wohl auch von der Gelatine her; sie lassen sich aber häufig durch Vermehrung des Gelatinegehaltes beseitigen. — Man verwechsele nicht die Flecken, welche von Luftblasen herrühren mit Fettflecken; die Emulsion soll nach dem Waschen und Wiedereinschmelzen niemals geschüttelt werden und etwas abstehen, um Luftblasen hintanzuhalten.

[3]) Handb. d. Photogr. I. Thl., III. Auft., S. 310.

	Gelatinesorten:	Wassergehalt bei 120° C. in Prozenten	Aschengehalt der lufttrockenen Gelatine in Prozenten	1 Gewichtstheil Gelatine nimmt bei 15° C. Gewichtstheile Wasser auf	Eine 10%ige Gelatinelösung vermag Gramme zu tragen bis	Eine ebensolche Lösung, der 5% Chromalaun zugesetzt sind, trägt	Schmelzpunkt einer 10%igen Lösung; °C.
1.	Gelatine aus einem Wiener Droguengeschäfte. Extra . .	17,61	0,68	7,1	1400	1260	35
2.	detto Nr. 1	18,13	0,83	5,4	950	880	34
3.	detto Nr. 2	17,44	0,95	5,1	730	890	34
4.	detto Nr. 3	17,49	0,60	5,8	500	820	28
5.	Lichtdruckgelatine von Höchst a. M.	19,00	1,80	7,2	940	1040	33
6.	Nelson, leichtlösliche Gelatine Nr. 1	17,20	2,25	10,0	700	763	34
7.	detto schwer löslich Nr. 2 . .	17,53	2,17	9,3	450	730	34
8.	Moll's Photographische Gelatine	17,49	1,99	6,2	680	760	34
9.	Lichtdruckgelatine unbekannter Herkunft	16,36	3,61	7,0	700	890	34
10.	Französische Gelatine. M. (photographische)	16,86	1,41	5,5	1200	880	36
11.	detto F. und S.	17,01	1,00	4,6	1100	960	35
12.	Křiwanek, Photogr. Gelatine. F. C. F. von Creutz . . .	17,88	1,91	10,00	860	830	35
13.	Wilhelm, Kochgelatine, ganz durchsichtig. W. H.	18,36	1,76	5,9	1300	1200	34
14.	Seitz, Schlechte Lichtdruckgelatine trübe Stücke . . .	15,70	2,58	zerfällt damit	10	30	20
15.	Ganz durchsichtige gewöhnliche Gelatine leicht löslich, dünne Tafeln	20,33	2,28	7,5	347	360	35
16.	detto; Handelssorte	18,38	2,92	6,0	670	790	36
17.	Französischer Perlleim, gelblich; ziemlich dick, langsam löslich	16,33	1,88	5,9	610	670	34
18.	Württemberg'sche Gelatine; gelb durchscheinend, schnell löslich	17,91	2,36	7,5	270	390	36
19.	Französische Gelatine, Lainé, ähnlich wie vorige	15,92	3,61	8,0	440	500	34
20.	Gelatine, dick, gelb, durchscheinend langsam löslich, übelriechend	17,00	1,93	zerfällt	150	260	29
21.	Pergamentleim; ähnlich wie voriger	15,81	3,00	5,3	380	420	34
22.	Guter Leim, gelb, langsam löslich, übelriechend . . .	16,03	4,19	6,5	330	510	34
23.	Brauner Leim, dicke Tafeln, langsam und trübe löslich	10,20	4,53	3,9	160	220	33
24.	Brauner ordinärer Tischlerleim, ähnlich dem vorigen	9,5	5,06	3,6	50	80	30

Man löst die Gelatine in 10 Thln. Wasser und versetzt mit gleichviel ammoniakalischer Silberlösung. Diese erhält man, wenn man zu einer 10%igen Silberlösung so lange Ammoniak setzt, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich vollkommen gelöst hat. Gelatine, welche sich mit der Silberlösung gemischt beim Erwärmen bräunt, ist für den Ammoniakemulsionsprozess unbrauchbar.

Jede Gelatine, welche für reine Bromsilbergelatine taugt, ist auch ebensogut für Jodbrom-, Chlorbrom- oder Chlorsilberemulsion zu verwenden; das Umgekehrte findet aber nicht immer statt, da reines Bromsilber bei der Darstellung leichter den Keim zur Verschleierung erhält, als die letzteren.

Wenn bei besonders harten Gelatinesorten das Bild langsamer sich entwickelt, als bei weichen, so lasse man sich nicht abschrecken die erstere zu verwenden, sobald sie sonstige Vorzüge zeigt. Einige Tropfen Glycerin helfen diesem Uebelstande ab.

Die gegebene Anleitung dürfte ausreichen, um sichere Anhaltspunkte zur Beurtheilung des Werthes einer zu photographischen Zwecken bestimmten Gelatine zu gewinnen. Für spezielle praktische Zwecke werden durchaus nicht alle angeführten Proben vorzunehmen sein, sondern man wird sich mit jenen begnügen, welche unter den gegebenen Umständen den Ausschlag geben.

Die nebenstehende Tabelle enthält die Resultate einer Anzahl von J. M. Eder (a. a. O.) untersuchten Gelatine- und Leimsorten.

Zu den Albuminoiden zählen weiter: das Mucin, Keratin, Elastin und Chitin. Das Mucin ist in den schleimigen thierischen Secreten vorfindlich, das Keratin (Hornstoff) bildet den Hauptbestandtheil der Epidermis, Nägel, Haare u. s. w. Das Elastin bildet die elastischen Bänder im Thierkörper und das Chitin den Hauptbestandtheil der Körperdecken der Käfer.

Nachtrag.

Zu Seite 60.

Ammoniumpersulfat (Ueberschwefelsaures Ammonium) NH_4SO_4 oder $(NH_4)_2S_2O_8$ wird heute fast allgemein an Stelle des Kaliumpersulfates (siehe S. 48) verwendet. Es bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle (1 Thl. des Salzes löst sich in 2 Thln. Wasser), welche etwas hygroskopisch sind. Das Ammoniumpersulfat zersetzt, wie alle löslichen Persulfate, bei Gegenwart von Substanzen, welche sich leicht mit Sauerstoff zu verbinden vermögen, Wasser, wobei der Wasserstoff gebunden und Sauerstoff frei wird:

$$(NH_4SO_4)_2 + H_2O = H_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + O.$$

Ferrosalze werden dabei in Ferrisalze, Natriumthiosulfat in tetrathionsaures Natron, Chromsalze in Chromsäure, resp. Chromate umgewandelt. Von der zweiten Reaktion wird zur Zerstörung des Fixiernatrons Gebrauch gemacht. Die letzte Reaktion kann zur Bestimmung von Chrom Verwendung finden.[1]) Dieselbe geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$Cr_2O_3 + 3(NH_4SO_4)_2 + 3H_2O = 3(NH_4)_2SO_4 + 3H_2SO_4 + 2CrO_3.$$

Das Ammoniumpersulfat löst verschiedene Metalle, wie z. B. Eisen, Kobalt, Kupfer, Zink, Aluminium, Nickel, Silber u. A.; Gold und Platin werden nicht angegriffen. Man kann dieses Verhalten des Ammoniumpersulfates zur Unterscheidung echter Platindrucke von platingetonten Silberbildern, ferner goldgetonter von blei (schwefel-) getonten Silberbildern, benutzen.

Wenn man eine Lösung von Silbernitrat oder eines anderen löslichen Silbersalzes mit Ammoniumpersulfatlösung versetzt, entsteht ein grauer Körper, welcher nach Lumière und Seyewetz metallisches Silber sein soll, jedoch nach Namias (a. a. O.) aller Wahrscheinlichkeit nach ein basisches Silbersulfat darstellt. Die Bildung dieses Körpers ist von Sauerstoffentwicklung begleitet und dürfte nach der Gleichung:

$$(NH_4SO_4)_2 + 4AgNO_3 + 2H_2O = Ag_4SO_4 + NH_4SO_4 + O_2$$

vor sich gehen.

Lumière[2]) fanden die für den Photographen sehr wichtige Thatsache, dass Lösungen von Ammoniumpersulfat zu kurz belichtete und zu lange entwickelte Negative, welche klexige Schatten besitzen, in der Weise abschwächen, dass die dunkelsten Stellen aufgehellt werden, während die Halbtöne bei richtiger Leitung des Prozesses erhalten

---

[1]) Namias Bull. Soc. photogr. italiano 1898, S. 293.

[2]) Photogr. Corresp. 1898, S. 466.

bleiben. Die Genannten erklären diese merkwürdige Erscheinung in der Weise, dass in der Schichte zuerst ein Doppelsalz $SO_4<^{Ag}_{NH_4}$ entsteht, welches, wenn es an der Oberfläche des Bildes mit viel Ammoniumpersulfatlösung, in welche man das abzuschwächende Negativ eingelegt hat, in Berührung kommt, sofort reduziert wird. Diese Reaktion macht sich besonders an der äussersten Partie der Gelatineschichte geltend, da eben hier das zum Zustandekommen derselben nöthige Persulfat vorhanden ist, während die Menge des Persulfates beim Fortschreiten in die Tiefe der Schichte (da die Bildung des Silberdoppelsalzes fortwährend stattfindet) immer kleiner wird. Die tieferen Partien der Schichte geben also Silber ab, werden abgeschwächt, während die an der Oberfläche befindlichen Partien naturgemäss nicht oder wenig abgeschwächt werden; daher kommt es, dass z. B. ein Oberflächenschleier, wie er bei starken Ueberexpositionen aufzutreten pflegt, durch Ammoniumpersulfatlösung nicht leicht zerstört wird.[1])

A. und L. Lumière empfehlen zur Abschwächung mit Ammoniumpersulfat eine 5 %ige Lösung dieses Präparates in Wasser zu verwenden und, wenn man die Abschwächung zu unterbrechen wünscht, das Negativ in eine Auflösung von Natriumsulfit zu legen, worauf es gewaschen wird.

Das Ammoniumpersulfat ist ein gutes Mittel zur Zerstörung von Gelbschleier bei Negativen, zu welchem Zwecke man eine 1—2 %ige Lösung anwendet und selbe 5—10 Min. wirken lässt (Namias).[2]) Um dabei zu vermeiden, dass eine stärkere Abschwächung stattfindet, wendet Namias eine schwach alkalisch gemachte Lösung von Ammoniumpersulfat an. Auch mit Sublimat verstärkte Negative lassen sich mit Ammoniumpersulfat abschwächen und es sind besonders jene Negative, welche mit Sulfit geschwärzt wurden, hierzu gut geeignet. In diesem Falle wird das Quecksilber des Bildes nach der Gleichung:

$$(NH_4\,SO_4)_2 + Hg = Hg\,SO_4 + (NH_4)_2\,SO_4$$

in Quecksilbersulfat übergeführt (Namias a. a. O.).

Nach Liesegang[3]) eignet sich das Ammoniumpersulfat zur Erzeugung eines Gelatinereliefs auf Silbergelatinebildern. Man bringt dieselben (Bromsilberbilder, Aristobilder u. s. w.) in eine gesättigte Auflösung des Salzes, in welcher sie vollkommen ausbleichen. Taucht man sie dann in warmes Wasser, so lösen sich die ursprünglich schwarzen Stellen auf, während die anderen stehen bleiben und man erhält ein Relief. Ammoniumpersulfat eignet sich auch gut zur Entfernung der Braunfärbung der Hände, welche beim Arbeiten mit Pyrogallolentwicklern auftritt.

---

[1]) Namias bezweifelt die Richtigkeit dieser Ansicht und giebt als eine der Ursachen dieses Verhaltens des Silberbildes gegen Ammoniumpersulfat die Ablagerung von unterschwefelsaurem Silber auf den Silberpartikelchen der Oberfläche des Silberbildes an, wodurch die Einwirkung des Persulfates auf diese verzögert wird (Photogr. Corresp. 1899, Märzheft).

[2]) Photogr. Corresp. 1899, Märzheft.

[3]) Photogr. Corresp. 1898, S. 561.

Zu Seite 104.

Zu Diapositiven für die Zwecke der Projektion werden mit Vorliebe bromsilberhaltige Chlorsilbergelatineemulsionsplatten verwendet. Vorschriften zur Herstellung solcher Emulsionen wurden von Wellington, Bolton u. A. gegeben. Böhrer[1]) empfiehlt zu diesem Zwecke folgende Vorschrift:

Lösung A.		Lösung B.	
Wasser	400 ccm	Wasser	400 ccm
Bromammonium .	9 g	Silbernitrat . . .	30 g.
Chlorammonium .	8 g		
Salpetersäure . .	6 Tropfen		
Gelatine	50 g.		

A und B werden bei 50° C. gemischt $^1/_4$ Stunde am Wasserbade bei ca. 55° C. digeriert, dann in der gewöhnlichen Weise zum Erstarren gebracht, zerschnitten, gewaschen, geschmolzen und vergossen.

Nach des Verfassers Untersuchungen enthalten die deutschen und österreichischen Fabrikate von Chlorbromplatten verhältnissmässig weit mehr Chlorsilber als die englischen derartigen Trockenplatten, bei denen der Gehalt an Bromsilber unter Umständen viel kleiner als deren Chlorsilbergehalt ist. Die englischen Platten besitzen deshalb auch eine grössere Lichtempfindlichkeit.

Zu Seite 106.

Nach den Bestimmungen des III. Kongresses für angewandte Chemie in Wien soll nach Vorschlag von J. M. Eder statt des bisher zur Plattenprüfung allgemein üblichen Warnerkeschen Sensitometers dasjenige von Scheiner[2]), bei welch letzterem Instrumente die Lichtquelle direkt auf die zu prüfenden Platten einwirkt verwendet und die Empfindlichkeit in „Graden Scheiner“ angegeben werden. Platten von gewöhnlicher Empfindlichkeit sollen 10° Scheiner (21° Warnerke), solche von hoher Empfindlichkeit mindestens 13° Scheiner (23° W.) und sogenannte „Extrarapidplatten“ 16—17° Scheiner (25° W. und darüber) zeigen.

Zu Seite 136.

Ferrihydroxyd überträgt Sauerstoff sehr leicht aus der Luft an organische Körper, wenn es bei Gegenwart von Feuchtigkeit mit denselben in Berührung kommt. Dies erklärt die zerstörende Wirkung des Rostes auf organische Körper. Gelatine wird dabei verflüssigt, weshalb man beim Waschen von Negativen die Verwendung von Eisentassen vermeiden soll (Sorêt).[3])

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1899, S. 188.
[2]) Photogr. Corresp. f. 1898, S. 469.
[3]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1898, S. 142.

Zu Seite 142.

Ueber Versuche, die Lichtempfindlichkeit des Kobaltnitrates betreffend, siehe ferner Brit. Journ. of Photogr. f. 1898, S. 290 und Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1899.

Zu Seite 378.

Die Gebr. Lumière[1]) konstatierten die Thatsache, dass von den verschiedenen Aminen nur jene der Fettsäurereihe (siehe S. 136) sich gegenüber alkalischen Entwicklern wie wirkliche Alkalien verhalten. Die Wirkung derselben ist um so kräftiger je einfacher die in ihnen substituierten Radikale sind und je geringer die Zahl der Substitutionen ist.

Aus einer von Lumière und Seyewetz[2]) angestellten grösseren Versuchsreihe über das Verhalten der Amine bei verschiedenen Entwicklersubstanzen ziehen die Genannten den Schluss, dass nur die Verbindung zwischen den Aminen der Fettsäurereihe und den Entwicklern mit der Phenylfunktion Substanzen liefern kann, welche in der Praxis ohne Zusatz von Alkali zur Entwicklung des latenten Bildes benutzt werden können.

Die aromatischen Monoamine, sowie auch die Pyridinbasen bilden mit den Phenolentwicklern Substanzen, deren wässerige oder hydroalkoholische Lösung das latente Bild nicht entwickelt. Dasselbe gilt hinsichtlich dieser Phenolentwickler mit den Diaminen, welche die Entwicklerfunktion nicht enthalten. Im Gegensatze dazu entwickeln die Verbindungen der entwickelnden Diamine mit den ein- und mehratomigen Phenolen, mögen diese letzteren die Entwicklerfunktion enthalten oder nicht, das latente Bild ohne Zusatz von Alkalisulfit oder -Carbonat, jedoch ist in diesem Falle ihre Entwicklerfähigkeit zu schwach, um praktisch verwendet zu werden.[3])

Das Phenylhydrazin verbunden mit Phenolen verhält sich wie ein die Entwicklerfunktion nicht besitzendes Diamin.

Diese Verschiedenheit unter den Verbindungen der entwickelnden Amine mit den Phenolen und denjenigen der nicht entwickelnden Amine mit denselben Phenolen lässt sich durch die Annahme erklären, dass in allen diesen Verbindungen stets durch die Phenolgruppen die Bindung herbeigeführt wird, so dass, wenn die beiden Amine in Ortho- oder Parastellung, welche die Entwicklerfunktion darstellen, nicht in der neuen Verbindung vorkommen, diese nicht die Fähigkeit besitzt, das latente Bild ohne Alkalizusatz zu entwickeln.

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1899, S. 371.

[2]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1899, S. 312.

[3]) Die Gebr. Lumière bringen seit kurzer Zeit eine Entwicklersubstanz in den Handel, welcher sie den Namen „Hydramin“ geben. Dieselbe ist eine Verbindung von Hydrochinon und Para-Phenylendiamin und stellt ein weisses Pulver dar, welches sich im kaltem Wasser und Alkohol ziemlich schwer, leicht in Alkalien löst. Lumière empfehlen einen Entwickler bestehend aus: Hydramin 16 g, Natriumsulfit 30 g, Aetzlithion 3 g in Wasser 1000 ccm gelöst. Bull. Soc. Photogr. 1899, S. 135.

Zu Seite 414.

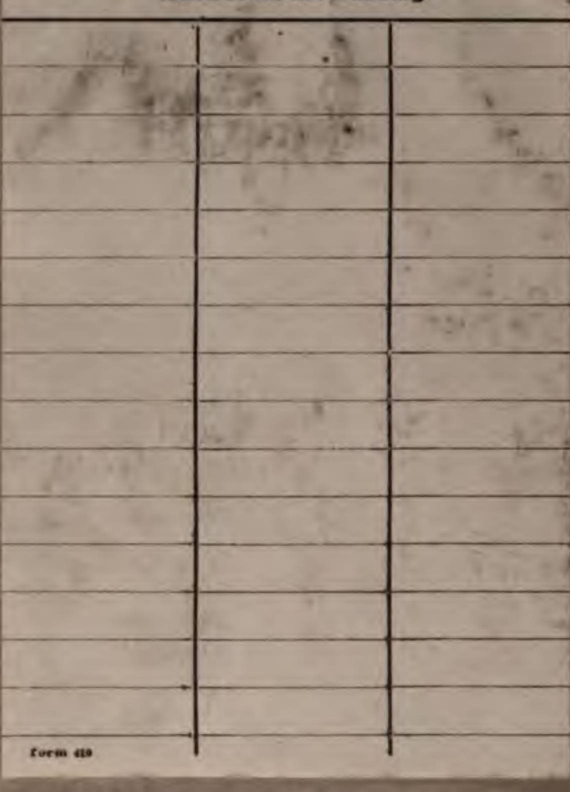
Ausser dem Curcuma- und Lakmuspapier werden in neuerer Zeit auch andere Farbstoffe zur Herstellung von Reagenzpapieren für gewisse Zwecke, für welche die erstgenannten Papiere nicht ausreichen, hergestellt. Hierher gehört z. B. das Congopapier und das Methylorangepapier. Das erstere ist ein mit Congorothlösung präpariertes Papier; es wird von Säuren blau, von Alkalien roth gefärbt. Mineralsalze wirken nicht ein. Methylorangepapier wird von Mineralsäuren roth, von Alkalien gelb gefärbt. Kohlensäure, arsenige Säure, Schwefelwasserstoff reagiren nicht.

Namensregister.

Sachregister.

Druckfehler.

Seite 3 2. Zeile der Tabelle soll es heissen 119,6 statt 140,6.
„ 25 Seitenorientierung „ „ „ Schwefel statt Schwefelsäure.
„ 43 „ „ „ „ Eintheilung der Metalle.
„ 63 Zeile 16 von unten „ „ „ Calciumchlorid statt Caciumchlorid.
„ 63 „ 2 „ „ „ „ „ Calciumhypochlorit statt Calciumhypochlorid.
„ 69 „ 11 „ oben „ „ „ Monckhoven statt Monkhofen.
„ 142 „ 13 „ „ „ „ „ gelatinierte statt galatinierte.
„ 152 1. Zeile unter dem Striche soll es heissen **1898** statt 1888.
„ 218 Zeile 15 von oben soll es heissen Avogadro statt Arogadro.
„ 247 „ 12 „ unten „ „ „ Behenolsäure statt Betenolsäure.
„ 284 „ 13 „ oben „ „ „ Mannit statt Manit.
„ 308 „ 6 „ unten „ „ „ Xylole statt Hylole.
„ 314 „ 10 „ „ „ „ „ S. 317 statt S. 517.
„ 331 „ 2 „ oben „ „ „ Antifebrin statt Antifibrin.
„ 352 „ 21 „ unten „ „ „ Xylylsäuren statt Xylilsäuren.


THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY
REFERENCE DEPARTMENT

This book is under no circumstances to be taken from the Building

form 410

